

SÉRIE A, N° 1806

N° D'ORDRE :

2672

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

P. MASTAGLI

Lauréat de la Société Chimique de France
(Prix Adrian, 1938).

1^{re} THÈSE. — ACTION RÉDUCTRICE ET CONDENSATRICE DES BEN-
ZYLATES ALCALINS SUR LES COMPOSÉS CARBONYLÉS
ET ALCOOLS α , β , ÉTHÉNIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juin 1938** devant la Commission d'examen.

11 JUIN 1938

M^{me} P. RAMART-LUCAS.. *Président.*

MM. G. DUPONT..... }
F. CROZE } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1938

SÉRIE A, N° 1806

N° D'ORDRE :

2672

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

P. MASTAGLI

Lauréat de la Société Chimique de France
(Prix Adrian, 1938).

1^{re} THÈSE. — ACTION RÉDUCTRICE ET CONDENSATRICE DES BEN-
ZYLATES ALCALINS SUR LES COMPOSÉS CARBONYLÉS
ET ALCOOLS α , β , ÉTHÉNIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juin 1938** devant la Commission d'examen.

M^{me} P. RAMART-LUCAS.. *Président.*

MM. G. DUPONT..... }
F. CROZE } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1938

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires.</i>	H. LEBESGUE.	BLAISE.	G. BERTRAND.
	A. FERNBACH.	DANGEARD.	ABRAHAM.
	Émile PICARD.	LESPIEAU.	Ch. FABRY.
	Léon BRILLOUIN.	MARCHIS.	Léon BERTRAND.
	GUILLET.	VESSIOT.	WINTREBERT.
	PÉCHARD.	PORTIER.	DUBOSQ.
	FREUNDLER.	MOLLIARD.	BOHN.
	AUGER.	LAPICQUE.	

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique expérimentale.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	P. JOB.....	Chimie générale.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Charles PÉREZ....	T Zoologie.	PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	COMBES.....	T Physiologie végétale.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	PÈRES.....	Mécan. théor. des fluides
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
Ć. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	LAUGIER.....	T Physiologie générale.
A. MICHEL-LÉVY.	T Pétrographie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
Eugène BLOCH....	T Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
G. BRUHAT.....	T Physique.	CROZE.....	Recherches physiques.
E. DARMOIS.....	T Enseignement de Physique.	DUPONT.....	T Théories chimiques.
A. DEBIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité.	LANQUINE.....	T Géologie structurale et géologie appliquée.
A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).	VALIRON.....	Mathématiques générales.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique.	MILLOT.....	Biologie animale (P. C. B.).
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	F. PERRIN.....	Théories physiques.
ROBERT-LÉVY....	T Physiologie comparée.	VAVON.....	Chimie organique.
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique
Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.	CHATTON.....	T Biologie maritime.
Ch. JACOB.....	T Géologie.	AUBEL.....	Chimie biologique.
P. PASCAL.....	T Chimie minérale.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
E. ESCLANGON....	T Astronomie.	PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P. C. B.).
M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.	CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

R. UNIV.
 BIBLIOTHEEK
 LEIDEN

A MA FAMILLE

Hommage de mon affection.

10074
BIBLIOTHEQUE
MUSEE
NAPOLÉON

A MONSIEUR LE CHANOINE L. PALFRAY

Professeur de Chimie Organique
à la Faculté Libre des Sciences de Paris.

Témoignage de reconnaissance.

A MONSIEUR S. SABETAY

Remerciements sincères.

ACTION RÉDUCTRICE ET CONDENSATRICE DES BENZYLATES ALCALINS SUR LES COMPOSÉS CARBONYLÉS ET ALCOOLS α,β , ÉTHÉNIQUES

Par PIERRE MASTAGLI

Lauréat de la Société chimique de France (Prix Adrian, 1938).

INTRODUCTION

L'intérêt du travail que nous présentons nous a été révélé par les recherches de Palfray et Sabetay ⁽¹⁾. L'idée de ces auteurs était de généraliser la réaction de Cannizzaro en faisant agir la potasse benzylique sur les aldéhydes. Tout de suite, les faits expérimentaux leur montrèrent que, pour certains aldéhydes, l'équation classique :



ne représentait pas parfaitement les phénomènes. L'écart entre la théorie et les chiffres trouvés était particulièrement sensible dans certains dosages.

Encouragé par ces auteurs, nous avons essayé d'étendre leurs résultats et de donner, de l'action de la potasse ou de la soude benzyliques sur les aldéhydes et les cétones, une interprétation capable non seulement d'expliquer les résultats des dosages mais aussi la formation des corps produits par la réaction. On verra aussi que ces mêmes réactifs per-

⁽¹⁾ L. PALFRAY et S. SABETAY, Mlle D. SONTAG, *C. R. Ac. Sc.*, **194** (1932), 79; L. PALFRAY et S. SABETAY, *C. R. Ac. Sc.*, **198** (1934), 1513; **200** (1935), 404.

mettent l'obtention rapide et aisée d'alcools jusqu'à présent peu ou pas connus dans la littérature.

Pour préciser la manière dont se posait le problème au début de nos travaux, nous donnons d'abord un bref aperçu historique des recherches antérieures relatives à la réaction de Cannizzaro.

..

A. — RECHERCHES RELATIVES A LA RÉACTION DE CANNIZZARO APPLIQUÉE AUX ALDÉHYDES DU TYPE BENZOÏQUE

C'est en 1832 que Liebig et Wöhler ⁽¹⁾ montrent l'action des hydrates alcalins sur l'essence d'amandes amères : celle-ci se transforme en acide benzoïque et en une huile qui ne fut pas identifiée.

Reprenant ce travail, Cannizzaro ⁽²⁾ établit que l'aldéhyde benzoïque, sous l'influence de la potasse, se transforme en alcool benzylique et acide benzoïque, selon l'équation devenue classique :



Cannizzaro étend alors avec succès ses recherches aux aldéhydes anisique ⁽³⁾ et paratoluylique ⁽⁴⁾. Kraut ⁽⁵⁾, utilisant cette méthode, prépare l'acide et l'alcool cuminiques. Becket et Wright ⁽⁶⁾ l'emploient pour obtenir, à partir de l'acide opianique, l'acide hémipinique et la méconine. D'après Freund et Will ⁽⁷⁾, en milieu potassique, l'hydrastinine se transforme en hydrohydrastinine et en oxyhydrastinine.

Citons l'oxydo-réduction, en milieu alcalin, du pipéronal

⁽¹⁾ V. LIEBIG et WOHLER, *Ann. Chem.*, **3** (1832), 253.

⁽²⁾ S. CANNIZZARO, *Ann. Chem.*, **88** (1853), 129 ; **90** (1854), 252 ; **92** (1854), 113.

⁽³⁾ S. CANNIZZARO et C. BERTAGNIGNI, *Ann. Chem.*, **98** (1856), 189.

⁽⁴⁾ S. CANNIZZARO, *Ann. Chem.*, **124** (1862), 254.

⁽⁵⁾ V. KRAUT, *Ann. Chem.*, **92** (1854), 66.

⁽⁶⁾ H. BECKET et A. WRIGHT, *J. Chem. Soc.*, **29** (1876), 281.

⁽⁷⁾ M. FREUND et W. WILL, *Ber. d. Chem. Gesells.*, **20** (1887), 2400.

effectuée par G. Barger ⁽¹⁾. A partir du fural, Schiff ⁽²⁾ d'abord, Wissell et Tollens ⁽³⁾, puis tout récemment Hurd, Garret et Osborne ⁽⁴⁾, préparent, par cette réaction, l'alcool furylique. Par action de la potasse sur l'hydroxyméthyl-fural, Blanksma ⁽⁵⁾ obtient l'acide et l'alcool correspondants.

Cependant la réaction de Cannizzaro, dans le cas des aldéhydes à noyau benzénique, ne s'est pas montrée aussi générale ⁽⁶⁾ qu'on pouvait le croire. Le remplacement des atomes d'hydrogène du noyau par des groupes (OH) ou (NO²) ou par des halogènes peut considérablement influencer la marche de la réaction.

Cannizzaro ⁽⁷⁾ lui-même avait déjà remarqué que, sous l'action d'une lessive de soude, l'aldéhyde salicylique se transforme en acide salicylique avec dégagement d'hydrogène.

Raikow et Raschtanow ⁽⁸⁾ constatent qu'un groupe phénolique en ortho ou para arrête la réaction (aldéhyde *p*.hydroxybenzoïque et méthoxy.3.hydroxy 4.benzoïque), tandis qu'un atome de chlore, placé dans la même position, ne l'empêche pas.

G. Lock complète les travaux de ces auteurs en montrant que les aldéhydes *m*.chloro, *m*.bromo, *o*.iodo et *p*.iodo ⁽⁹⁾ benzoïques sont cannizzarisables. Biederman ⁽¹⁰⁾ avait affirmé que l'aldéhyde *p*.hydroxybenzoïque se cannizzarisait lentement et très légèrement : Lock, au contraire, établit une

⁽¹⁾ G. BARGER, *J. Chem. Soc.*, 93 (1908), 567.

⁽²⁾ H. SCHIFF, *Ann. Chem.*, 239 (1887), 374 ; 261 (1891), 254.

⁽³⁾ V. WISSELL et B. TOLLENS, *Ann. Chem.*, 272 (1893), 291.

⁽⁴⁾ C. P. HURD, J. W. GARRET et E. W. OSBORNE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55 (1933), 1082.

⁽⁵⁾ J. BLANKSMA, *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 29 (1910), 403.

⁽⁶⁾ Nous n'avons cité ici que les travaux qui nous semblaient les plus représentatifs.

⁽⁷⁾ S. CANNIZZARO et C. BERTAGNIGNI, *Ann. Chem.*, 98 (1856), 129.

⁽⁸⁾ P. N. RAIKOW et J. RASCHTANOW, *Oesterr. Chem. Z.*, 5 (1902), 169.

⁽⁹⁾ G. LOCK, *Monatsh.*, 55 (1930), 307.

⁽¹⁰⁾ J. BIEDERMAN, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 19 (1886), 2373.

distinction entre les aldéhydes à fonction phénolique en méta, qui peuvent subir la Cannizzarisation et les aldéhydes à fonction phénolique en ortho ou para, qui y sont inaptés. Sont donc cannizzarisables les aldéhydes benzoïques : hydroxy.3.méthoxy.4. ⁽¹⁾, chloro.2.hydroxy.3., bromo.6.hydroxy.3., ainsi que les aldéhydes dihalogénés : dibromo.4.6.hydroxy.3., dibromo.4.6.méthoxy.3., chloro.2.bromo.4.méthoxy.3. ⁽²⁾. Si maintenant cette fonction phénolique, en position méta, libre ou méthylée, est accompagnée de deux atomes d'halogène en position 2.6, la réaction change complètement d'orientation. On a alors coupure de la molécule avec formation de formiate de potassium :



Ce fait a été constaté avec les aldéhydes benzoïques *o*.hydroxylés : dichloro.2,6.hydroxy.3., trichloro.2,4,6.hydroxy.3., tribromo.2,4,6.hydroxy.3. ⁽³⁾, tétrachloro.2,4,5,6.hydroxy.3. ⁽⁴⁾, ainsi qu'avec les aldéhydes benzoïques *o*.méthoxylés : dichloro.2,6.méthoxy.3., trichloro.2,4,6.méthoxy.3., dichloro.2,6.bromo.4.méthoxy.3., trichloro.2,4,6.méthoxy.3., dichloro.2,6.bromo.4.méthoxy.3., trichloro.2,4,6.méthoxy.3. ⁽⁵⁾. Le même résultat a été obtenu avec les aldéhydes benzoïques : dibromo.2,6., dichloro.3,6.iodo.2., dichloro.3,6.nitro.2. ; et l'aldéhyde bromo.6.nitro.2.vératrique ⁽⁶⁾.

Il est enfin remarquable de constater que cette même coupure de la molécule, avec formation de formiate de potassium, se produit aussi par l'action de la potasse sur les aldéhydes benzoïques méta.hydroxylés ou méthoxylés, dini-

⁽¹⁾ G. LOCK, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 62 (1929), 1177.

⁽²⁾ G. LOCK, *Monatsh.*, 62 (1933), 178.

⁽³⁾ G. LOCK, *Monatsh.*, 55 (1930) 307.

⁽⁴⁾ G. LOCK et G. NOTTÉS, *Monatsh.*, 67 (1936), 320.

⁽⁵⁾ G. LOCK, *Monatsh.*, 62 (1933), 178.

⁽⁶⁾ G. LOCK et G. NOTTÉS, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 68 (1935), 1505

trés en position 4 et 6 (aldéhydes dinitro.4,6.hydroxy.3. et dinitro.4,6.méthoxy.3. ⁽¹⁾); les aldéhydes mononitrés, au contraire, quelle que soit la position du radical NO², sont cannizzarisables. Les aldéhydes di ou trihydroxylés ne sont pas cannizzarisables, comme l'a prouvé Tieman ⁽²⁾ sur l'aldéhyde dihydroxy.2,4.benzoïque; celui-ci, sous l'influence de la potasse, se transforme en résorcine avec dégagement d'hydrogène et formation de carbonate de potassium. Par une réaction similaire, l'aldéhyde trihydroxy.2,4,6.benzoïque se transforme en trihydroxy.1,3,5.benzène (phloroglucine).

Notons, en terminant, la formation d'acide nitro-benzoïque et d'acide azobenzoïque à partir de l'aldéhyde *p*.nitro.benzoïque par action de la lessive de soude [Maier ⁽³⁾ et Lock ⁽⁴⁾].

B. — RECHERCHES RELATIVES A LA RÉACTION DE CANNIZZARO APPLIQUÉE AUX ALDÉHYDES ALIPHATIQUES

A part les exceptions que nous venons de noter, il semble donc que l'oxydo-réduction en milieu alcalin soit une propriété générale des aldéhydes du type benzoïque où le carbone sur lequel est fixé le groupement carbonyle ne porte pas d'hydrogène $\rightarrow$ C.CHO). Il était donc naturel de croire

que les aldéhydes aliphatiques de structure similaire $\rightarrow$ C.CHO seraient, eux aussi, aptes à subir la cannizzarisation.

De fait, Lieben ⁽⁵⁾ a énoncé la règle que *seuls sont cannizzarisables les aldéhydes qui n'ont pas d'hydrogène libre sur le carbone précédant la fonction aldéhydrique*. Mais, comme nous allons le voir, cet énoncé est très insuffisant,

⁽¹⁾ G. LOCK, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 66 (1933), 1759.

⁽²⁾ F. TIEMAN, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 13 (1880), 2359.

⁽³⁾ J. MAIER, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 34 (1901), 4132.

⁽⁴⁾ G. LOCK, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 63 (1930), 855.

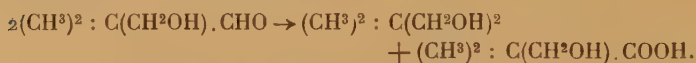
⁽⁵⁾ A. LIEBEN, *Monatsh.*, 22 (1901), 289.

puisque'il ne comprend pas des cas du genre CHO.CHO, CH²OH.CHO, R.CHOH.CHO, qui sont parfaitement cannizzarisables : propriété qui semble liée surtout au voisinage d'un groupe suffisamment électronégatif (C⁶H⁵), (CHO), (CO).

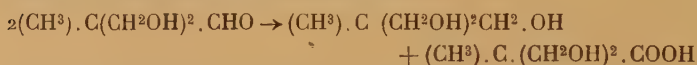
De fait, Butlerow ⁽¹⁾ d'abord, puis Tollens ⁽²⁾ et enfin Loew ⁽³⁾ montrent que l'aldéhyde formique est cannizzarisable; Debus ⁽⁴⁾ observe que le glyoxal CHO.CHO subit une oxydoréduction interne en milieu alcalin pour fournir de l'acide glycolique COOH.CH².OH; Sémichon et Flanzy ⁽⁵⁾ réussissent la cannizzarisation de l'acide glyoxylique :



Fourneau, Benoit et Firmenich ⁽⁶⁾ transforment en diol un aldéhyde β-alcool disubstitué en α :



Koch et Zerner ⁽⁷⁾ effectuent la réaction de Cannizzaro avec un diol aldéhyde β,β'.dihydroxylé :



Franck ⁽⁸⁾ obtient l'acide et l'alcool α.hydroxybutyliques à partir de l'aldéhyde α.hydroxybutyriques :



En collaboration avec Kohn ⁽⁹⁾, il avait précédemment remarqué que l'aldéhyde isobutyrique ne se cannizzarisait

(1) A. BUTLEROW, *Ann. Chem.* **120** (1861), 295.

(2) B. TOLLENS, *Ber. d. Chem. Gesells.*, **16** (1883), 917.

(3) O. LOEW, *Ber. d. Chem. Gesells.*, **21** (1888), 270.

(4) H. DEBUS, *Ann. Chem.*, **102** (1857), 26.

(5) L. SÉMICHON et M. FLANZY, *C. R. Ac. Sc.*, **197** (1933), 200.

(6) E. FOURNEAU, Mlle G. BENOIT et R. FIRMENICH, *Bull. Soc. Chim.*, **47** (1930), 871.

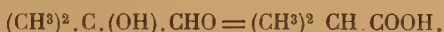
(7) H. KOCH et TH. ZERNER, *Monatsh.*, **22** (1901), 443.

(8) H. FRANCK, *Monatsh.*, **21** (1900), 1122.

(9) H. FRANCK et KOHN, *Monatsh.*, **19** (1898), 354.

qu'après aldolisation : *i. e.* transformation du carbone en position α en carbone trisubstitué.

En opposition avec les résultats obtenus par Franck, Danilow⁽¹⁾, seul ou en collaboration avec E. V. Danilowa⁽²⁾, nous fournissent un exemple de réaction de Cannizzaro intramoléculaire aboutissant uniquement à l'acide isobutyrique. Résultat digne de remarque, qui nous explique comment, au lieu d'avoir en proportions égales l'acide et l'alcool correspondant à l'oxydo-réduction, nous avons au contraire une proportion d'acide de 100 o/o.



Citons maintenant quelques exemples qui montrent que certains aldéhydes linéaires, qui ont un hydrogène libre sur le carbone précédant la fonction aldéhyde, sont cannizzarisables.

Déjà Fittig⁽³⁾ avait observé que, par contact prolongé avec la chaux, l'aldéhyde valérique se transforme en acide isovalérianique et alcool isoamylique.

Lederer⁽⁴⁾ remarque que, par chauffage à 150°, en présence de baryte, l'aldéhyde isobutyrique se transforme en acide et alcool isobutyriques.

W. Hammarstan⁽⁵⁾, dans son étude sur l'action de la potasse, de la baryte et de l'hydroxyde de plomb sur l'aldéhyde acétique, note qu'il isole de l'alcool éthylique, de l'aldol et des résines.

C. — RECHERCHES RELATIVES A L'ACTION DES ALCOOLATES SUR LES ALDÉHYDES ET LES CÉTONES

Au lieu de faire agir les alcalis libres, nombre d'auteurs avaient rencontré déjà des réactions analogues à celle de

⁽¹⁾ S. DANILOW, *J. Chim. et Phys. Russe*, 59 (1927), 1108.

⁽²⁾ S. DANILOW et E. V. DANILOWA, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 67 (1934), 24.

⁽³⁾ R. FITTIG, *Ann. Chem.*, 117 (1861), 68.

⁽⁴⁾ A. LEDERER, *Monatsh.*, 22 (1901), 536.

⁽⁵⁾ W. HAMMARSTAN, *Ann. Chem.*, 420 (1920), 262.

Cannizzaro, sous l'action des alcoolates. Notons que, dès 1887, Claisen ⁽¹⁾ avait déjà découvert que l'aldéhyde benzoïque, chauffé avec du méthylate de sodium, fournissait de l'alcool chaufzlique, du formiate et du benzoate de benzyle.

En 1906, Tischtschenko ⁽²⁾ généralise la réaction de Cannizzaro en montrant que, sous l'action des alcoolates de magnésium ou d'aluminium sur les aldéhydes linéaires, on obtient, par condensation de deux molécules, un ester. Ainsi l'aldéhyde propionique réagit suivant l'équation suivante :



F. Nord ⁽³⁾ et ses collaborateurs continuent et complètent les travaux de Tischtschenko en préparant, à partir d'aldéhydes, des esters mixtes du type $\text{R}.\text{COO}.\text{R}'$.

Ponndorf ⁽⁴⁾, reprenant cette étude, montre que, sous l'action des alcoolates anhydres, les aldéhydes sont transformés en alcools alors que l'alcool de l'alcoolate est oxydé en aldéhyde. C'est le phénomène d'échange fonctionnel :



réaction d'équilibre mais qui peut devenir complète s'il est possible, par simple distillation, de soustraire l'aldéhyde (ici $\text{R}.\text{CHO}$) à mesure qu'il se forme. Les exemples ci-après montrent qu'en général on a choisi, pour réduire un aldéhyde donné, un alcool distillant plus bas que lui.

Ponndorf réduit ainsi l'aldéhyde cinnamique par le benzylate d'aluminium, l'aldéhyde anisique par le benzylate de sodium, le citral et la menthone par l'isopropylate d'aluminium.

De son côté, pour réduire le citronellal et l'aldéhyde cinnamique, Verley ⁽⁵⁾ emploie l'éthylate d'aluminium. Luttrin-

(1) L. CLAISEN, *Ber. d. Chem. Gesells.*, **20** (1887), 646.

(2) W. TISCHTSCHENKO, *Chem. Zentr.*, **II** (1906), 1309 et 1552.

(3) F. NORD, *Bio. Z.*, **106** (1920), 275 ; F. CREMERS, *Beitrag. Z. Phys.*, **II** (1924), 301 ; R. NAKAI, *Bio. Z.*, **152** (1924), 258 ; CH. ENDOCH, *Rec. Tr. ch. P. B.*, **44** (1925), 866.

(4) W. PONNDORF, *Z. Angew. Chem.*, **39** (1926), 198.

(5) A. VERLEY, *Bull. Soc. Chem.*, **37** (1925), 537 ; **41** (1927), 797.

ghaus ⁽¹⁾ réduit ce dernier aldéhyde au moyen de l'éthylate de magnésium.

Meerwein et Schmidt ⁽²⁾ préconisent l'emploi du chloro-éthylate de magnésium pour préparer à partir des aldéhydes correspondants, les alcools cinnamique, anisique et crotonique ainsi que le citronellal. Au moyen de l'éthylate d'aluminium, ils réduisent le fural, la benzoïne et le butyl chloral.

Lund ⁽³⁾ fait une étude systématique de la réduction des cétones cycliques au moyen de l'isopropylate d'aluminium.

A l'inverse, on a oxydé en cétones des alcools lourds sous l'action de cétones légères. C'est ainsi qu'Oppenauer ⁽⁴⁾ a transformé des stérols en cétones correspondantes, par l'acétone ordinaire contenant du butylate tertiaire d'aluminium.

Tous ces auteurs employaient des alcoolates anhydres. Certains autres, au contraire, utilisent avec succès des solutions de potasse ou de soude dans différents alcools, ce qui implique la présence d'une certaine quantité d'eau.

Zagoumenny ⁽⁵⁾ est le premier en date à se servir de cette méthode. Il prépare le benzhydrol, en chauffant en tube scellé la benzophénone, en présence d'une solution alcoolique de potasse. C'est donc à lui, comme Molt l'a fait justement remarquer, que doit remonter la réaction dite d'échange fonctionnel. Montagne ⁽⁶⁾, par le même procédé, prépare des alcools secondaires à partir des dérivés substitués de la benzophénone.

Palfray et Sabetay ⁽⁷⁾, au moyen de la potasse benzylique, préparent, à partir de l'hydroxycitronellal et de la benzophénone, les alcools correspondants et emploient ce même réactif pour le dosage des aldéhydes en général.

(1) A. LUTTRINGHAUS, Brevet allemand (1924), 384 357.

(2) H. MEERWEIN et R. SCHMIDT, *Ann. Chem.*, **444** (1925), 221.

(3) H. LUND, *Ber. d. Chem. Gesells.*, **70** (1937), 1520.

(4) R. V. OPPENAUER, *Rec. Trav. chim. P. B.*, **56** (1937), 137.

(5) A. ZAGOUMENNY, *Ann. Chem.*, **184** (1877), 174.

(6) P. J. MONTAGNE, *Rec. Trav. chim. P. B.*, **499** (1923), 42.

(7) L. PALFRAY et S. SABETAY, *C. R. Ac. Sc.*, **194** (1932), 79 ; **198** (1934), 1513 ; **200** (1935), 404.

D. — RECHERCHES RELATIVES A LA CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DE CANNIZZARO.

C. Pommeranz ⁽¹⁾, le premier, détermine la vitesse de la réaction de Cannizzaro sur l'aldéhyde benzoïque en milieu alcoolique. Dans le cas de l'aldéhyde formique, H. et A. Euler ⁽²⁾ avaient cru pouvoir considérer la réaction de Cannizzaro comme étant du second ordre ; mais Birstein et Lobanow ⁽³⁾ l'ont contesté et, d'après eux, cette réaction est trimoléculaire.

Haas ⁽⁴⁾ montre qu'il existe une relation directe entre la vitesse de réaction des aldéhydes du type benzoïque et la constante de dissociation des acides correspondants.

Molt ⁽⁵⁾ étudiant la cinétique de la réaction de Cannizzaro sur l'aldéhyde benzoïque, insiste sur les avantages que présente, comme solvant, l'alcool méthylique : il prouve que, par substitution d'un atome de chlore à un atome d'hydrogène du noyau benzénique, la vitesse de réaction augmente ; au contraire, par substitution de radicaux tels que CH_3 ou OCH_3 , on ralentit cette vitesse.

Mentionnons enfin une méthode de dosage de l'aldéhyde benzoïque due à E. J. Parry ⁽⁶⁾ fondée sur l'action, prolongée durant vingt-quatre heures, d'une solution concentrée de potasse alcoolique.

E. — RECHERCHES RELATIVES AU MÉCANISME DE LA RÉACTION DE CANNIZZARO.

Cannizzaro considérait comme probable la formation d'un ester intermédiaire. Nef ⁽⁷⁾ au contraire propose une explication toute différente :

⁽¹⁾ C. POMMERANZ, *Monatsh.*, **21** (1900), 389.

⁽²⁾ H. et A. EULER, *Ber. d. Chem. Gesells.*, **38** (1905), 2551.

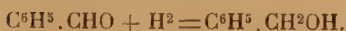
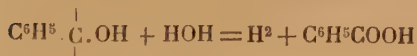
⁽³⁾ G. BIRSTEIN et N. LOBANOW, *Z. Anorg. Chem.*, **160** (1927), 377.

⁽⁴⁾ R. HAAS, *Inaugural Dissertation*. Leipzig (chez R. Noske) (1934).

⁽⁵⁾ E. L. MOLT, *Thèse Leyde* (chez E. Iijo) (1934).

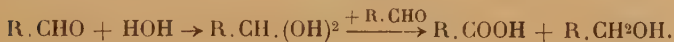
⁽⁶⁾ E. J. PARRY, *The chemistry of essent oils and perfumes* (1912), 2, 349.

⁽⁷⁾ J. U. NEF, *Ann.*, **298** (1897), 202 et 301.



Il appuyait sa théorie sur le fait que l'aldéhyde benzoïque, tombant goutte à goutte sur de la potasse solide chauffée à 180°, provoque un dégagement d'hydrogène.

Wieland (1) admet aussi que l'oxydoréduction des aldéhydes est précédée d'une hydratation :



Claisen (2) avait imaginé un autre système d'explication. Pour lui, le précipité volumineux, formé au début de l'action d'un alcoolate de sodium sur l'aldéhyde benzoïque, était un complexe organo-sodique :



Mais Tischtshenko (3) montre que le complexe de Claisen est simplement du benzoate de sodium et qu'il est préférable d'admettre, comme mécanisme probable, la formation d'un ester, suivie de saponification. Adickes (4) confirme l'interprétation de Tishtshenko par des mesures numériques.

Ce sont Kohn et Trantom (5) qui ont apporté le fait le plus significatif. Opérant la réaction de Cannizzaro en présence de benzène, ils ont isolé, au fur et à mesure de sa formation, le benzoate de benzyle, ainsi soustrait à l'action saponifiante de l'alcali et dont la formation était clairement démontrée.

Lackman (6), puis Nord (7), isolent aussi le benzoate de

(1) H. WIELAND, *Ber. d. Chem.*, **47** (1914), 2088.

(2) L. CLAISEN, *Ber. d. Chem. Gesells.*, **20** (1887), 646.

(3) W. TITSCHSHENKO, *J. Russe de Ph. et Ch.*, **44** (1912), 138.

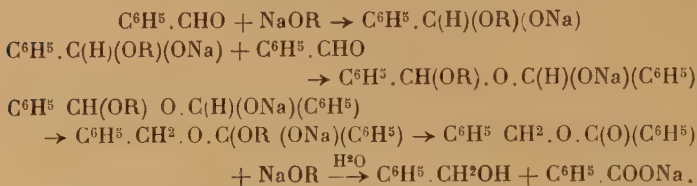
(4) F. ADICKES, *Ber. d. Chem. Gesells.*, **58** (1925), 1992 ; **65** (1932), 522.

(5) C. A. KOHN et W. TRANTOM, *J. Chem. Soc.*, **75** (1899), 1155.

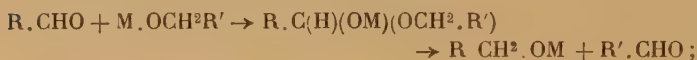
(6) A. LACHMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **45** (1923), 2356.

(7) F. NORD et CREMERS, *Beiträge*, **2** (1924), 301.

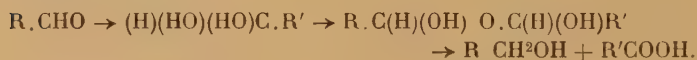
benzyle et admettent donc que la réaction passe par le stade ester. Ils en expliquent la formation de la manière suivante :



Meerwein et Schmidt ⁽¹⁾ admettent la possibilité d'un mécanisme assez analogue à celui de Claisen, en ce qui concerne l'échange fonctionnel :



quant à la réaction de Cannizzaro, ils la représentent par le schéma suivant :



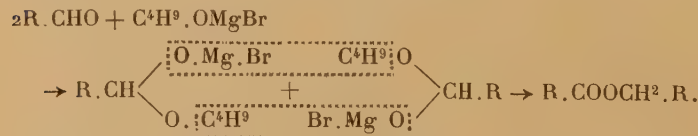
Verley ⁽²⁾ invoque un mécanisme différent; d'après lui, dans le cas de l'éthylate d'aluminium réagissant sur un aldéhyde, on aurait d'abord :



puis, par condensation de deux molécules du semi-acétal, on obtiendrait :



Grignard et Fluchaire ⁽³⁾, opérant la condensation d'un aldéhyde sur un magnésien d'alcool, expliquent le phénomène de l'oxydo-réduction de la façon que voici :

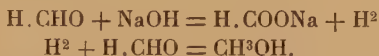


⁽¹⁾ H. MERWEIN et R. SCHMIDT, *Ann. Chem.*, **444** (1925), 221.

⁽²⁾ A. VERLEY, *Bull. Soc. Chim.*, **37** (1935), 537 et 871; **41** (1927), 797.

⁽³⁾ V. GRIGNARD et M. FLUCHAIRE, *Ann. Chim.* [10], **9** (1928), 54.

Certains auteurs cependant ne semblent nullement regarder comme nécessaire la formation d'un complexe. Ainsi S. Frey, J. Uber et W. Price ⁽¹⁾, étudiant la réaction de Cannizzaro sur l'aldéhyde formique, constatent qu'il y a, en présence de soude environ N/1, non seulement réduction d'oxyde de cuivre, intentionnellement introduit, mais aussi un dégagement d'hydrogène libre; ce qu'ils traduisent par les équations suivantes :

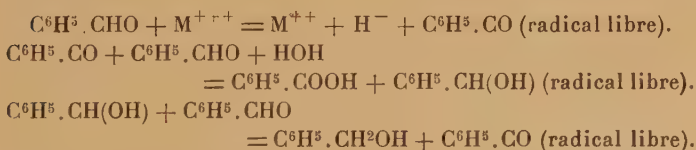


Notons que Müller ⁽²⁾ avait obtenu une réaction toute différente, mais en utilisant une soude 5 fois normale :



Haber ⁽³⁾ montre qu'avec de la potasse absolument pure la vitesse de la réaction de Cannizzaro est très faible. Le verre pulvérisé et les alcools augmentent considérablement cette vitesse; les métaux, au contraire, la diminuent.

Le même auteur, en collaboration avec Willstätter ⁽⁴⁾, explique la réaction de Cannizzaro en supposant la formation de radicaux libres, catalysée par des ions métalliques trivalents :



Karasch et Foy ⁽⁵⁾ semblent penser que la réaction suppose la formation de peroxydes, car, en l'absence de ceux-ci et à l'abri de l'oxygène, la réaction de Cannizzaro ne se pro-

⁽¹⁾ S. FREY, J. UBER et W. PRICE, *Rec. Trav. chim. P. B.*, 50 (1931), 1060.

⁽²⁾ E. MÜLLER, *Ann. Chem.*, 420 (1920), 241.

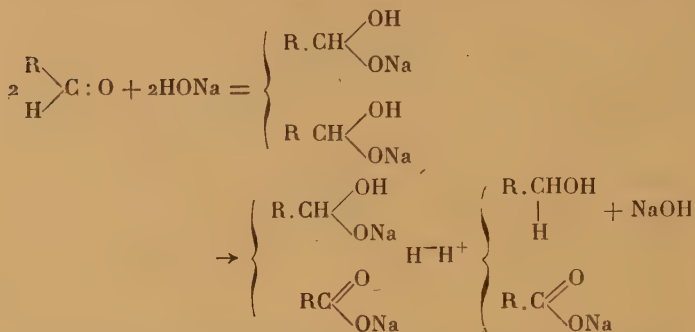
⁽³⁾ F. HABER, *Z. Angew. Chem.*, 45 (1932), 350.

⁽⁴⁾ F. HABER et R. WILLSTATTER, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 64 (1931), 2844.

⁽⁵⁾ S. KARASCH et M. M. FOY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57 (1935), 1511.

duit pas. Les ions Fe^{+++} catalyseraient seulement la formation des peroxydes et indirectement la réaction elle-même.

Délépine et Horeau ⁽¹⁾ ont montré que, traités, en présence de nickel Raney, par une lessive de soude faiblement concentrée, les hexoses subissent une oxydo-réduction. Le platine se montre plus énergique encore : dans ce cas on observe un dégagement d'hydrogène en plus des autres réactions. Voici comment, d'après ces auteurs, s'enchainent les phénomènes :



D'autre part, Tilichenko ⁽²⁾ a montré que les cétones catalysaient la réaction de Cannizzaro. Nitikin ⁽³⁾, de son côté, a établi que la vitesse de la réaction de Cannizzaro sur l'aldéhyde formique variait directement en fonction de la concentration du milieu en aldéhyde.

Citons en terminant, les travaux de Guerbet ⁽⁴⁾, sur l'action d'alcoolates de sodium non plus sur les aldéhydes mais sur les alcools. Observant toujours un dégagement d'hydrogène, il isole par cette méthode des alcools de condensation. Les alcools primaires fournissent des alcools β -arylés : $\text{R.CH(R')}. \text{CH}^2. \text{CH}^2\text{OH}$; les secondaires conduisent à des

⁽¹⁾ M. DELÉPINE et A. HOREAU, *Bull. Soc. chim.*, 4 (1937), 1529.

⁽²⁾ M. N. TILICHENKO, *J. Gen. Chem.* (U. R. S. S.), 92 (1937), 1086.

⁽³⁾ E. K. NITIKIN, *J. Gen. Chem.* (U. R. S. S.), 98 (1937), 1292.

⁽⁴⁾ M. GUERBET, *C. R. Ac. Sc.*, 132 (1901), 685, 132 (1901), 209 et *Bull. Soc. Chim.*, 3 (1908), 560. Le même auteur a publié sur le sujet un très grand nombre d'intéressantes communications, que nous devons omettre, faute de place, de citer ici.

alcools de structure : $R.CH(R'').CH^2.CHOH.R'$. Enfin par l'action du benzylate de sodium sur les alcools aliphatiques il prépare les alcools α . alcoyldihydrocinnamiques : $C^6H^5CH^2.CH(R).CH^2OH$.

..

Cet aperçu historique montre que la réaction de Cannizzaro a surtout été étudiée dans le cas des aldéhydes à noyau benzénique. Les nombreuses préparations d'alcools par cette méthode témoignent de ce fait. A part les exceptions étudiées systématiquement par Lock, on peut dire que ces aldéhydes sont spécialement aptes à subir la cannizzarisation.

Bien moins générale apparaît l'aptitude des aldéhydes aliphatiques à se cannizzariser. Pour qu'ils subissent l'oxydo-réduction en milieu alcalin, il faut que le groupe carbonyle soit fixé sur un carbone ne portant pas d'hydrogène mobile, règle qui suppose cependant quelques exceptions.

Nous nous étions proposé tout d'abord de vérifier systématiquement l'étendue de la règle que nous venons de citer. Au lieu d'opérer en milieu aqueux ou éthylique, comme l'ont fait la plupart des auteurs, ce qui oblige à opérer en tube scellé, chaque fois que l'on désire dépasser la température d'ébullition des corps mis en œuvre, nous avons choisi comme solvant l'alcool benzylique : ce qui devait nous permettre d'obtenir une température de réaction plus élevée, tout en employant des concentrations plus faibles en alcali. Au cours de ce travail, nous nous sommes aperçu que l'alcool benzylique intervenait d'une façon beaucoup plus profonde dans le mécanisme de la réaction et, à cause de cela, c'est lui qui est devenu l'objet principal de notre étude.

Notre travail se divisera en trois parties.

Dans la première, après avoir exposé notre technique et l'avoir vérifiée sur les aldéhydes aromatiques, nous l'étendrons aux aldéhydes aliphatiques à chaîne saturée : ce qui nous conduira à un essai d'interprétation de la réaction.

Pour justifier cette interprétation, nous serons naturellement amené à étudier le cas des aldéhydes α,β .éthéniques. Nous leur consacrerons notre seconde partie, en prenant comme exemples quelques aldéhydes α .alcoyl.cinnamiques.

Enfin l'analogie fonctionnelle qui existe entre les cétones et les aldéhydes nous conduira à réserver une troisième partie à l'action de la potasse benzylique sur les cétones.

*
* *

C'est dans le laboratoire de Chimie Organique de l'Institut Catholique de Paris que nous avons effectué tous nos travaux, grâce aux encouragements, aux conseils et à l'appui de M. le Professeur L. Palfray : ce nous est donc un devoir bien agréable de lui exprimer ici toute notre reconnaissance.

Nous adressons aussi nos remerciements sincères à M. S. Sabetay pour l'aide bienveillante qu'il n'a cessé de nous prodiguer durant notre séjour au laboratoire.

MM. Descollonges frères nous ont libéralement procuré des aldéhydes de grande pureté, nécessaires à nos expériences : qu'ils trouvent ici l'expression de notre gratitude.

Mme Ramart-Lucas a bien voulu présider la commission d'examen : nous sommes très touché d'un semblable témoignage d'appréciation.

Enfin nous remercions vivement M. Dupont et M. Croze d'avoir accepté de faire partie de la commission d'examen.

*
* *

Il nous est agréable de remercier ici M. A. Charreire d'avoir non seulement guidé nos premiers pas dans la science de la Chimie Organique mais aussi de nous avoir prêté son concours pour compléter ces recherches. M. G. Bardinnet nous a été d'un grand secours dans la rédaction de ce travail et M. G. Delcourt a bien voulu contribuer à sa dernière mise au point. Qu'ils acceptent ici tous deux nos sincères remerciements.

PREMIÈRE PARTIE

ACTION DE LA POTASSE BENZYLIQUE SUR LES ALDÉHYDES AROMATIQUES, ARYLALIPHATIQUES A CHAÎNE SATURÉE, ET ALIPHATIQUES

Dans cette partie, nous expliquons notre technique en l'appliquant à trois types d'aldéhydes très différents : aldéhydes du type benzoïque, aldéhydes arylaliphatiques et aldéhydes aliphatiques. Chaque chapitre comprendra deux sections distinctes, la première étant consacrée à une étude surtout cinétique et la seconde à une étude qualitative de la réaction ; l'une et l'autre, comme on le verra, se complètent et sont nécessaires à l'interprétation de l'action de la potasse benzylique sur ces aldéhydes.

Les alcools décrits au cours de ce travail, liquides à température ordinaire, ont tous été identifiés par leurs allophanates ; leurs constantes ont été prises après régénération à partir de ces allophanates. Ces derniers ont été préparés au moyen du chlorure d'allophanyle ⁽¹⁾ par la méthode de Bougault et Leboucq ⁽²⁾ et purifiés par cristallisation dans l'alcool à 95° (à moins d'indication contraire). Leur saponification a été effectuée au bain-marie au moyen d'une lessive de soude à 30 o/o en présence d'une quantité d'alcool à 95° suffisante pour maintenir l'allophanate en solution.

⁽¹⁾ Le chlorure d'allophanyle nous a été gracieusement fourni par les Fabriques De Laire à qui nous tenons à présenter ici nos remerciements.

⁽²⁾ G. BOUGAULT et G. LEBOUcq, *Bull. Soc. chim.*, **47** (1930), 594.

L'analyse de l'azote de ces allophanates a été faite par la méthode de Kjeldahl, en utilisant le catalyseur préconisé par Beet et Furzey ⁽¹⁾ qui permet une désintégration très rapide (10 minutes).

Au cours de ce travail nous avons contrôlé chaque fois la pureté des aldéhydes de départ en prenant leur point d'ébullition, leur indice de réfraction et leur densité. De plus, chaque fois que nous citons un corps très connu dans la littérature, nous omettons d'en mentionner les références qu'on peut aisément trouver dans Beilstein.

⁽¹⁾ A. E. BEET et D. G. FURZEY, *J. Soc. Ch. Ind.*, 55 (1936), 108 et L. PALFRAY, *Doc. Scientif.* 6 (1937), 305.

CHAPITRE PREMIER

ACTION DE LA POTASSE BENZYLIQUE SUR LES ALDÉHYDES DU TYPE BENZOÏQUE

Dans ce chapitre, nous exposerons les avantages que la potasse benzylique présente pour le dosage des aldéhydes du type benzoïque, puis nous montrerons qu'on peut généraliser l'emploi du réactif benzylique pour la préparation des alcools à partir des aldéhydes correspondants. Nous terminerons par un essai d'explication de la réaction.

Art. 1. — AVANTAGES DE LA POTASSE BENZYLIQUE

Pommeranz ⁽¹⁾, le premier, a essayé de mesurer la vitesse de la réaction de Cannizzaro. Sa méthode de dosage est simple : d'après l'équation de Cannizzaro,



une partie du sodium (sous forme de soude caustique), primitivement libre, se trouve engagée sous forme de benzoate et par suite n'est plus, en présence de phénolphtaléine, dosable par un acide minéral. Il est donc facile de mesurer, à des intervalles de temps déterminés, la quantité de soude fixée par l'acide benzoïque.

Malheureusement, Pommeranz dut avoir recours à un solvant qui faussait ses résultats : de fait, Molt a montré l'influence du solvant dans la réaction de Cannizzaro. C'est ainsi que l'alcool éthylique ne peut être employé, car il pro-

(¹) C. POMMERANZ, *Monatsh.*, 21 (1900), 389.

voque lui-même, à côté de la réaction classique de Cannizzaro, une réaction secondaire d'échange fonctionnel :



Il disparaît donc de l'aldéhyde benzoïque sans qu'une quantité de soude correspondante soit absorbée.

L'alcool méthylique fournit à Molt ⁽¹⁾ des résultats meilleurs. En effet ici, la réaction d'échange fonctionnel ne fausse pas le dosage car l'aldéhyde formique absorbe, par cannizzarisation, une quantité de soude rigoureusement équivalente à la quantité d'aldéhyde disparue par échange fonctionnel. On a ainsi :



Mais, bien que l'alcool méthylique puisse servir théoriquement à l'étude de la cinétique de la réaction de Cannizzaro, l'expérience montre que la réaction est tellement lente qu'elle ne permet pas les dosages. A l'alcool méthylique nous avons donc préféré l'alcool benzylique ; dans ce cas, la vitesse de réaction est beaucoup plus grande, car le point d'ébullition élevé de la potasse benzylique ($\text{Eb}_{760} = 205^\circ$) permet d'opérer à une température supérieure.

Pour préparer la potasse benzylique N/1, on met 70 g. de potasse en pastilles, contenant 20 o/o d'eau, dans un litre d'alcool benzylique exempt d'aldéhyde. On favorise la dissolution en chauffant à l'ébullition, une heure, au bain de sable. On filtre sur amiante et l'on obtient ainsi une solution de potasse benzylique incolore et propre à doser les aldéhydes.

On ne peut cependant effectuer les dosages dans un appareillage ordinaire : les verres acides, Pyrex et Sibor, sont à rejeter, puisque nous travaillons avec des solutions alcalines chaudes. Le verre d'léna et le verre vert offrent une résistance plus grande, surtout quand on les a préalablement vieillis en les chauffant, durant 24 heures, avec une solution

(¹) E. L. MOLT, *Thèse de Leyde*, 1934.

de potasse benzylique N/1. Le mode opératoire est le suivant.

Dans une fiole conique de 150 cm³, on verse 1,5 à 2 g. d'aldéhyde; on ajoute 20 cm³ de potasse benzylique N/1 et l'on ferme par un bouchon, muni d'un tube qui sert de réfrigérant. On chauffe au bain de sable durant un temps déterminé. Dans les mêmes conditions, on chauffe un témoin contenant la même quantité de potasse benzylique. On laisse refroidir et on reprend la bouillie cristalline par de l'alcool éthylique (distillé sur potasse). On titre la potasse libre par l'acide sulfurique N/1 en présence de phénolphthaléine. On trouve que le nombre de centimètres cubes d'acide nécessaires pour neutraliser le témoin, est supérieur à celui requis pour neutraliser l'essai. Une certaine partie de la potasse a donc disparu, et, si nous supposons réalisée la réaction de Cannizzaro, deux molécules d'aldéhyde réagissent sur une molécule d'alcali (donc 500 cm³ de potasse N/1 par molécule-gramme d'aldéhyde) :



Soit donc un essai fait sur p g. d'aldéhyde de masse moléculaire M ; après chauffage de 80 minutes ou plus on laisse refroidir. Pour neutraliser la potasse il faut n cm³ d'acide sulfurique de titre N/1. Le témoin requiert, pour neutralisation, n' cm³ d'acide sulfurique de même titre. Donc :

$$\frac{(n' - n) \times M \times 2}{1\,000} \text{ g. d'aldéhyde.}$$

auront subi la cannizzarisation.

Et le taux ⁽¹⁾ de cannizzarisation, c'est-à-dire le pourcentage d'aldéhyde transformé sera donné par le quotient :

$$\frac{(n' - n) \times M \times 2 \times 100}{1\,000 \times p}.$$

(1) L. PALFRAY, S. SABETAY et Mlle D. SONTAG, *Chim. et Industrie*, 29 (1933), 1037.

C'est par cette méthode que nous avons étudié la cinétique de la transformation de l'aldéhyde *paratoluylique* en l'alcool correspondant. Nous avons opéré à 100° et 205°. Les tableaux dans lesquels nous résumons nos résultats et les graphiques qui les illustrent montrent l'avantage de l'emploi de la haute température permise par la potasse benzylique. Dans ces graphiques, nous portons en ordonnées le taux de cannizzarisation et en abscisses les temps en minutes.

Cinétique à 100°		Cinétique à 205°	
Temps en minutes	Taux	Temps en minutes	Taux
15	9,6	5	69,4
30	12,6	10	85,6
60	15	15	87,6
90	20,5	20	90,5
180	29,9	40	95,6
360	47,5	80	97

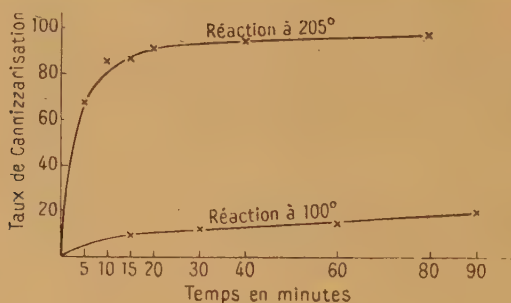


Fig. 1.

Le graphique relatif à la réaction opérée à 205° nous montre que la vitesse de réaction est très grande durant les dix premières minutes, puis diminue rapidement pour tendre asymptotiquement vers une valeur nulle. Dans le cas de cet aldéhyde, on peut considérer la réaction comme terminée après 80 minutes.

Art. 2. — GÉNÉRALISATION DE L'EMPLOI DU RÉACTIF BENZYLIQUE

Devait-on considérer les résultats précédents comme une simple réaction de Cannizzaro? Seule, l'étude détaillée des produits obtenus pouvait nous éclairer. Pour être plus à même de séparer par distillation ces produits, nous avons choisi comme point de départ les aldéhydes anisique, cuminique et pipéronylique, qui présentent l'avantage d'avoir un point d'ébullition assez éloigné de celui de l'alcool benzylique.

De plus, une étude détaillée faite avec des concentrations $N/2$, N et $2 N$ nous avait montré que le facteur concentration n'influe pas sur les résultats. Nous avons donc, au cours de ce travail, chaque fois que nous avons en vue d'isoler les produits formés par l'action de la potasse benzylique sur un aldéhyde donné, utilisé une potasse de concentration $2 N$ environ, ce qui offrait l'avantage de réduire le volume d'alcool benzylique employé.

§ 1. — *Aldéhyde anisique* $CH^3.O$ CHO .

5 g. de cet aldéhyde, mélangés à 50 cm³ de potasse benzylique $2 N$, sont portés à l'ébullition pendant 60 minutes. On traite ensuite par l'eau. On épuise à l'éther la couche huileuse qui surnage, on sèche sur sulfate de sodium anhydre et on chasse l'éther. Par fractionnement sous vide de 15 mm., on isole 3 g. d'alcool anisique, que l'on débarrasse de l'aldéhyde initial par action du bisulfite de sodium à 7 o/o. On épuise à l'éther; les traces d'aldéhyde qui pourraient rester s'éliminent dans la couche aqueuse. On sèche la couche éthérée sur sulfate de sodium anhydre, chasse l'éther et distille un produit pur, qui se prend en masse spontanément et fond à 23°.

§ 2. — *Aldéhyde cuminique* $(\text{CH}^3)^2.\text{CH}$ CHO .

10 g. de cet aldéhyde ont été chauffés, pendant une heure, avec 100 g. de potasse benzylique 2 N. Après extraction à l'éther, on a isolé 7 g. d'alcool cuminique. Voici les constantes observées :

$E_{13} = 12205$; $n_D^{19,5} = 1,5210$; $d_4^{18,5} = 0,9818$; R_D . Trouvé : 46,78. Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}$: $\overline{3}, 46,3$.

Point de fusion du phényluréthane : 62° ; de l'allophanate : 201° .

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé 0/0 : N, 11,83. Calculé : 11,86.

§ 3. — *Aldéhyde pipéronylique* CH^2 CHO

L'alcool a déjà été préparé par la réaction de Cannizzaro ; d'après quoi le rendement ne pouvait dépasser 50 o/o. Par notre méthode, nous avons obtenu jusqu'à 75 o/o de rendement. La réaction à 205° , sur bain de sable, est très rapide. On isole l'alcool pipéronylique par la méthode tout à fait générale, décrite à propos de l'alcool anisique. Il distille sans décomposition à 161° sous 20 mm. Le produit distillé se prend en masse et fond alors à 51° .

..

Dans l'hypothèse d'un simple « Cannizzaro », nous aurions, dans le traitement de l'aldéhyde anisique, isolé, de l'acide anisique, dans celui de l'aldéhyde cuminique, de l'acide cuminique : or, nous n'avons isolé, de la couche aqueuse, que de l'acide benzoïque. Il nous faut donc admettre qu'il y a eu en premier lieu un échange fonctionnel entre l'alcool benzylique et l'aldéhyde traité :



puis l'aldéhyde benzoïque naissant a subi la réaction de Cannizzaro :



Lorsque nous effectuons le dosage d'un aldéhyde à noyau benzénique, nous avons donc le droit de baser nos calculs sur l'équation chimique exprimant la réaction de Cannizzaro. Car, si nous ne sommes pas en présence d'un simple « Cannizzaro », il n'en reste pas moins vrai que, pour deux molécules-gramme d'aldéhyde introduit, il se forme deux molécules-gramme d'aldéhyde benzoïque absorbant une molécule-gramme de potasse.

Les chapitres suivants nous montreront dans quelle mesure ces raisonnements gardent leur valeur dans le cas d'aldéhydes appartenant à d'autres types.

CHAPITRE II

ACTION DE LA POTASSE BENZYLIQUE SUR LES ALDÉHYDES ARYLALIPHATIQUES A CHAÎNE SATURÉE

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les aldéhydes du type benzoïque étaient aisément cannizzarisables. Restait à savoir si la potasse benzylique agirait encore de la même façon sur les aldéhydes extranucléaires, ce qui n'était pas évident *a priori*. Nous étudierons donc, dans ce chapitre, l'action de la potasse benzylique sur les aldéhydes hydratropique, *p*.méthylhydratropique, phénylacétique et phénylpropionique. Toutefois, nous serons amené à examiner particulièrement un fait nouveau, remarqué dans le traitement par la potasse benzylique des aldéhydes hydratropique et *p*.méthylhydratropique : le dégagement d'hydrogène.

Art. 1. — CINÉTIQUE DE LA RÉACTION A 205°

Aldéhyde hydratropique		Aldéhyde phényl acétique	
Temps en minutes	Taux	Temps en minutes	Taux
5	18,2	5	26,4
10	46,3	20	58,4
30	99	30	68
60	104	60	81,5
130	109,5	120	83,4

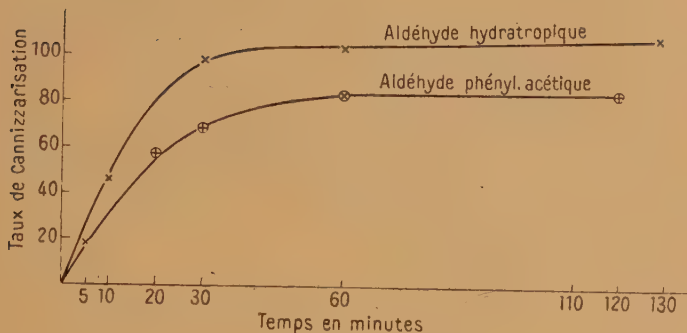


Fig. 2.

Art. 2. — PHÉNYL.2.PROPINAL (ALDÉHYDE HYDRATROPIQUE)
 $C^6H^5.CH.(CH^3)CHO$

L'aldéhyde de départ distillait sous 20 mm. à 103° - 104° . Nous avons traité 27 g. de cet aldéhyde par 100 cm³ de potasse benzylique 2 N. La proximité du point d'ébullition de l'alcool benzylique qui est, sous 18 mm., égal à 101° , rend le fractionnement laborieux. Nous avons cependant isolé 25 g. d'alcool hydratropique. Nous en avons fait l'allophanate F. = 175° , d'où nous avons régénéré l'alcool ⁽¹⁾.

$E_{18} = 116^{\circ}$; $d_4^{16} = 1,0070$; $n_D^{17,5} = 1,5265$; R_D . Trouvé : 41,49. Calculé pour $C^9H^{12}O$: $\sqrt{3}$, 41,68.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 79,03; H, 9,34. Calculé pour $C^9H^{12}O$: C, 79,41; H, 8,82.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 12,58. Calculé pour $C^{11}H^{14}O^3N^2$: 12,61.

⁽¹⁾ M. TIEFFENAU, *Ann. Ph. Ch*, 10 (1907), 352 donne $E_{14} = 113^{\circ}$ - 114° ; $d = 1,017$; Mme P. RAMART-LUCAS et Mlle P. AMAGAT, *Ann. Chim.* [10], 8 (1927), 283, donnent $E_{12} = 112^{\circ}$.

Art. 3. — *p*.MÉTHOPHÉNYL.2.PROPANAL(ALDÉHYDE *p*.MÉTHYLHYDRATROPIQUE) $\text{CH}^3(\text{C}^6\text{H}^4)\text{CH}.\text{(CH}^3\text{)CHO}$

15 g. d'aldéhyde *p*.méthylhydratropique sont traités par 100 g. d'alcool benzylique, auxquels on ajoute 12 g. de potasse en pastilles. On chauffe le mélange deux heures à l'ébullition. On reprend alors par l'eau et extrait l'alcool *p*.méthylhydratropique.

L'alcool a été purifié par cristallisation de son allophanate ($F. = 157^{\circ}$).

$E_{17} = 124^{\circ}$; $d_4^{21} = 0,9865$; $n_D^{21} = 1,5191$; R_D . Trouvé : 46,17.

Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}$: $\overline{3}$, 45,82.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 79,96 ; H, 9,82. Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}$: C, 80 ; H, 9,33.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 11,93. Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{O}^3\text{N}^2$: 11,86.

Art. 4. — PHÉNYLÉTHANAL (ALDÉHYDE PHÉNYLACÉTIQUE)



Nous avons chauffé au bain de sable, pendant deux heures, 50 g. de cet aldéhyde, 20 g. de potasse en pastilles et 200 g. d'alcool benzylique. Après traitement ordinaire, on distille sous un vide de 17 mm. : on observe un premier palier entre 174° et 176° , un second palier entre 190° et 210° , enfin vers 270° on a un troisième palier.

§ 1. — *Première portion* : $E_{16} = 174^{\circ}\text{--}176^{\circ}$.

Diphényl.1,3.propène. $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CH} : \text{CH}.\text{C}^6\text{H}^5$ ($\text{C}^{15}\text{H}^{14}$).

Cette première portion s'est révélée à l'analyse être un mélange d'alcool et de carbure. On élimine l'alcool par distillation sur sodium, il reste un carbure ($E_{12} = 164^{\circ}$) dont nous expliquons la formation de la manière suivante.

a) Sous l'influence de la potasse deux molécules d'aldéhyde

phénylacétique se condensent en aldol et se déshydratent (crotonisation) :



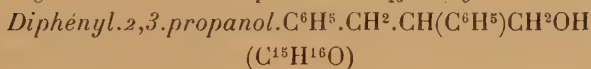
b) Puis il y a coupure de la chaîne CHO avec formation de diphényl.propène :



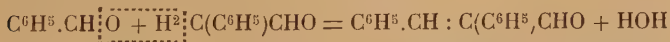
Et ceci est en plein accord avec les résultats trouvés par Størmer, Thier et Laage ⁽¹⁾ dans l'action de la potasse alcoolique ordinaire, à l'ébullition, sur l'aldéhyde phénylacétique. C'est aussi en accord avec les expériences de Lock ⁽²⁾ sur les aldéhydes du type benzoïque, dihalogénés en position 2,6 (Voir Introduction, p. 4). L'obtention du diphényl.1,3.propène ne peut donc plus être considérée comme une anomalie. Pour plus de sûreté, nous avons fait le dérivé dibromé. Il fond à 112° ⁽³⁾.

Dosage du brome. — Trouvé o/q : Br, 45,25. Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{14}\text{Br}_2$: 45,09.

§ 2. — *Deuxième portion* : $E_{45} = 190^\circ - 210^\circ$.



La seconde portion a passé entre 190° et 210° sous 15 mm. Après redistillation et traitement par le chlorure d'allophanyle, elle fournit un allophanate ($F = 162^\circ$). Nous sommes donc en présence d'un alcool dont nous expliquons ainsi la formation :



⁽¹⁾ S. STØRMER, CH. THIER et E. LAAGE, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 58 (1925), 2607.

⁽²⁾ G. LOCK, *Monatsh.*, 55 (1930), 307.

⁽³⁾ Mme RAMART-LUCAS et Mlle P. AMAGAT, *Ann. Chim.* [10], 8 (1927), 316, donnent $F = 112^\circ$.

Après échange fonctionnel entre l'aldéhyde de type crotonique ainsi formé et l'alcool benzylique, l'hydrogénation ⁽¹⁾ de la liaison éthénique conduit au diphényl.2,3.propanol, alcool déjà connu. Nous l'avons identifié par son phényluréthane $F. = 92^\circ$, déjà préparé par Mme Ramart-Lucas et Mlle P. Amagat ⁽²⁾.

On peut d'ailleurs obtenir ce corps à l'état de grande pureté, en traitant l'alcool phényl.éthylique par de l'aldéhyde benzoïque bouillant, par exemple 50 g. d'aldéhyde pour 10 g. d'alcool phényl.éthylique et 10 g. de potasse en pastilles. Il est nécessaire, si on désire obtenir un alcool complètement débarrassé d'aldéhyde, de prolonger l'ébullition durant une heure sur bain de sable. Une ébullition plus courte, de 10 minutes par exemple, conduit à l'aldéhyde α .benzyl.cinnamique : cas semblable à celui de l'action de l'aldéhyde benzoïque sur le nonanol que nous étudierons plus loin (cf. p. 48).

$E_{13} = 1900$; $d_4^{20} = 1,0570$; $n_D^{20} = 1,5715$; R_D . Trouvé : 65,95.
Calculé pour $C^{15}H^{16}O$: $\overline{6}$: 65,80.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 84,69 ; H, 7,70. Calculé pour $C^{15}H^{16}O$: C, o/o : 84,91 ; H, 7,55.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 9,32. Calculé pour $C^{17}H^{18}O^2N^2$: 9,40.

§ 3. — *Troisième portion* : $E_{17} = 2700-2800$.

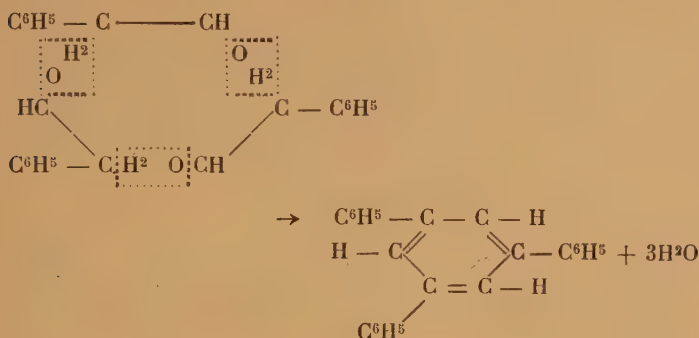
Triphényl.1,3,5.benzène $C^6H^3(C^6H^5)$ ($C^{24}H^{18}$).

Cette portion s'est montrée être un carbure solide, fondant à 170° qui a été identifié avec le triphényl.1,3,5.benzène. Sa formation peut s'expliquer par le schéma suivant, où trois

⁽¹⁾ Nous montrerons au chapitre premier de la II^e partie comment nous concevons cette hydrogénation.

⁽²⁾ Mme RAMART-LUCAS et Mlle P. AMAGAT, *Ann. Chim.* [10], 8 (1927), 289.

molécules d'aldéhyde phénylacétique se condensent sur elles-mêmes :



Art. 5. — PHÉNYL.3.PROPANAL

(ALDÉHYDE PHÉNYLPROPIONIQUE) $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CHO}$

20 g. de cet aldéhyde sont traités par 200 g. d'alcool benzylique et 20 g. de potasse en pastilles. Après 2 heures d'ébullition, on applique au mélange la technique générale d'extraction déjà décrite.

On retrouve comme ci-dessus trois paliers. Sous 15 mm. l'alcool benzylique passe le premier entre 99° et 101°, puis on recueille, à 120°-125°, quelques gouttes d'alcool phénylpropylique ; enfin, entre 202° et 230°, on obtient un distillat qui, redistillé soigneusement, s'est résolu en deux portions :

§ 1. — Première portion : $E_{45} = 202^\circ$.

Dibenzyl.2,2.éthanol $(\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2)^2.\text{CH}.\text{CH}^2\text{OH}$ ($\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}$).

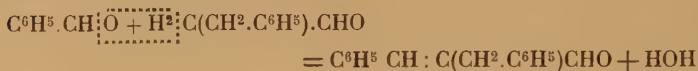
Ce distillat fournit un allophanate $F. = 140^\circ$. C'est donc un alcool. Quant à sa structure, nous pouvons la déduire de celle bien connue de son produit d'oxydation chromique, le dibenzyl.2,2.éthanoïque ($F. = 87^\circ$).

Nous pouvons en expliquer la formation de la manière suivante.

D'abord, production d'aldéhyde benzoïque par échange fonctionnel :



Puis, condensation de l'aldéhyde benzoïque naissant avec l'aldéhyde phénylpropionique (aldolisation et crotonisation) :



Enfin, hydrogénation de la double liaison et de la fonction aldéhyde aux dépens de l'alcool benzylique, pour aboutir au dibenzyl.2,2,éthanol.

(Nous avons encore préparé cet alcool par une voie toute nouvelle en faisant agir la potasse benzylique sur l'alcool cinnamique. On verra page 68 comment on peut concevoir sa formation par cette méthode).

C'est un corps très visqueux, incolore.

$E_{15} = 202^0$; $d_4^{21} = 1,0524$; $n_D^{14} = 1,5693$; R_D . Trouvé : 70,11. Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}$: $\overline{6} : 70,41$.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 84,50 ; H, 7,98. Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}$: C, 84,96 ; H, 7,96.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 8,87. Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{20}\text{O}^3\text{N}^2$: 8,97.

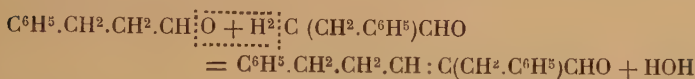
§ 2. — *Deuxième portion* : $E_{15} = 224^0$. *Dibenzyl.2,4. butanol.* $\text{C}^6\text{H}^5.(\text{CH}^2)^3\text{CH}(\text{CH}^2.\text{C}^6\text{H}^5)\text{CH}^2\text{OH}$. ($\text{C}^{18}\text{H}^{22}\text{O}$).

Cette portion fournit aisément un allophanate ($F. = 110^0$), donc c'est un alcool. Le point d'ébullition élevé nous indique que nous sommes en présence d'un produit de condensation. On obtient le même corps en traitant l'aldéhyde phénylpropionique par de la potasse phénylpropylique, et en hydrogénant par le sodium et l'alcool le produit obtenu ;

dans ce dernier cas, il ne peut y avoir que condensation de la molécule en $C^{9 \times 2} = C^{18}$.

Par analogie avec le cas précédent, nous expliquons sa formation de la manière suivante :

Sous l'action de la potasse, l'aldéhyde propionique s'est condensé sur lui-même :



Puis, il y a eu hydrogénation de la double liaison et échange fonctionnel aux dépens de l'alcool benzylique, ce qui donne un alcool en C^{18} : Dibenzyl.2,4.butanol : $C^6H^5.(CH^2)^3CH(CH^2.C^6H^5)CH^2OH$:

$$E_{15} = 224^0 ; d_4^{18,5} = 1,0403 ; n_D^{20} = 1,5610 ; R_D. \text{ Trouvé : } 79,02.$$

Calculé pour $C^{18}H^{22}O$: $\sqrt[6]{6}$: 79,65.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 84,85 ; H, 8,96. Calculé pour $C^{18}H^{22}O$: C, 85,04 ; H, 8,66.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 8,21. Calculé pour $C^{20}H^{24}O^3N^2$: 8,24.

Art. 6. — PHÉNYL.3.PROPÉNAL (ALDÉHYDE CINNAMIQUE)



Bien que cet aldéhyde ne soit pas saturé, alors que les précédents l'étaient, et que, par sa structure, il se rapproche du groupe des aldéhydes α .alcoyl.cinnamiques ($Ar.CH : CR.CHO$), groupe auquel nous consacrerons la seconde partie, nous préférons toutefois insérer ici son étude, immédiatement après celle de l'aldéhyde phénylpropionique ou dihydrocinnamique dont il se distingue par sa liaison éthénique en α, β . C'est qu'en effet la question se pose de savoir si c'est la similitude de structure qui l'emportera et entraînera le même cycle de réactions ou si c'est la présence de la double liaison qui provoquera un autre mode d'action de la potasse benzylique.

Viard ⁽¹⁾ avait remarqué que cet aldéhyde, traité par une lessive de soude aqueuse, se coupait en deux tronçons : l'un étant l'aldéhyde benzoïque, l'autre l'aldéhyde acétique. Nous n'avons pu mettre en évidence, durant notre réaction, un dégagement quelconque d'aldéhyde acétique.

Dans ce cas, nous avons chauffé 50 g. de cet aldéhyde, durant 2 heures, avec 200 g. de potasse benzylique 2N et porté le tout à l'ébullition. Après extraction à l'éther, on obtient 5 g. d'un corps distillant sous 14 mm. à 200°-202° et 20 g. d'un autre distillant entre 220° et 230° sous la même pression. Ces deux distillats nous ont fourni chacun un allophanate, identique aux allophanates des deux alcools déjà étudiés : le dibenzyl.2,2.éthanol (Cf. art. 5, p. 31), et le dibenzyl.2,4.butanol (Cf. art. 5, p. 32).

Nous pouvons donc conclure que l'aldéhyde cinnamique suit le même cycle de réactions que l'aldéhyde dihydrocinnamique, en admettant cependant en plus la réduction de la fonction éthénique. C'est ce qu'indique son taux élevé de cannizzarisation. Tandis que l'aldéhyde phényl.propionique accuse le taux maximum de 96 o/o, l'aldéhyde cinnamique atteint celui de 182 o/o. Il n'y a rien d'étonnant en ceci, car, comme nous le verrons, à propos des aldéhydes α .alcoyl.cinnamiques, les aldéhydes qui possèdent une liaison α,β .éthénique requièrent, pour la réduction de leur fonction aldéhydique et de leur liaison éthénique, non pas la formation d'une demi-molécule d'acide benzoïque comme le réclame l'équation de Cannizzaro, mais le double de cette quantité.

*
**

L'analyse des produits obtenus nous invite donc à admettre que les aldéhydes étudiés dans ce chapitre se comportent, vis-à-vis de la potasse benzylique à l'ébullition, de deux façons

(1) J. VIARD, *Parfums de France*, 2 (1924), 103.

distinctes. Les aldéhydes hydratropique et *p*. méthyl. hydratropique, possédant un groupe méthyle en α , ont simplement fourni les alcools correspondants, tandis que les aldéhydes phénylacétique, phénylpropionique et cinnamique ont fourni principalement, après crotonisation et réduction, des alcools de condensation.

D'autre part, si nous considérons les taux maxima de cannizzarisation des aldéhydes phénylacétique et hydratropique, il est clair qu'ils présentent une anomalie très grande. Celui de l'aldéhyde hydratropique atteint 109,5 o/o tandis que celui de l'aldéhyde phénylacétique arrive seulement à 83,4 o/o, contraste que nous avons voulu illustrer en plaçant, dès le début de ce chapitre, leurs graphiques sur une même figure.

A. — Aldéhyde phényl acétique.

L'analyse des produits obtenus nous donne la raison du taux inférieur remarqué dans le dosage de cet aldéhyde ; car, en plus du diphényl. 2,3. propanol, on isole deux carbures : le diphényl. 1,3. propène et le triphénylbenzène. Le premier suppose, pour sa formation (Cf. p. 29), la disparition d'une molécule de potasse libre pour deux molécules d'aldéhyde mises en œuvre ; or, c'est précisément la condition que nous avons posée pour que nos dosages soient exacts. La formation d'une molécule de triphénylbenzène entraîne, au contraire, la disparition de trois molécules d'aldéhyde phénylacétique, sans qu'il y ait, en échange, formation d'acide benzoïque. Par fractionnement, on isole environ 15 o/o de triphénylbenzène ; il n'est donc pas anormal que, dans ces conditions, le taux maximum de l'aldéhyde phénylacétique ne dépasse pas 83,4 o/o.

B. — Aldéhyde hydratropique.

Le fait d'obtenir ici un taux de cannizzarisation supérieur à celui que la théorie laisse prévoir, doit être lié à un phénomène que nous avons observé durant le traitement de cet aldéhyde : le dégagement d'hydrogène. L'origine de ce dégagement peut être dû à une déshydrogénation soit de l'alcool hydratropique produit, soit de l'aldéhyde hydratropique mis en œuvre, soit de l'alcool benzylique, soit de l'aldéhyde benzoïque formé.

L'alcool benzylique pourrait, sous l'influence de la potasse, se déshydrogéner. Guerbet ⁽¹⁾ a, depuis longtemps, noté qu'en chauffant dans un ballon de cuivre du benzylate de sodium contenant 14 g. de sodium par 200 g. d'alcool benzylique (soit une concentration d'environ 3,6 N) il se dégagait de l'hydrogène. Lock ⁽²⁾ en travaillant avec des concentrations plus fortes (150 g. d'alcali pour 54 g. d'alcool benzylique) et en élevant la température jusque 240°, a observé un fort dégagement d'hydrogène. Wacker ⁽³⁾ a remarqué que l'alcool benzylique contenant 50 g. de sodium par litre libère de l'hydrogène et il note de plus la formation de dihydroxybenzoïne. Il catalyse la réaction par du carbonate de cuivre.

Disons que, dans notre cas, nous n'avons jamais observé le moindre dégagement d'hydrogène durant l'ébullition de la potasse benzylique *seule*, de concentration 2N ou au-dessous. Ce ne serait donc pas à l'alcool benzylique qu'il faudrait attribuer ici ce dégagement.

Reste donc à considérer comme source d'hydrogène soit l'alcool hydratropique, soit l'aldéhyde de même nom, soit encore l'aldéhyde benzoïque. Pour éclaircir ce point, nous

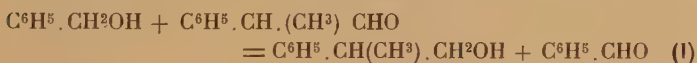
⁽¹⁾ M. GUERBET, *Bull. Soc. chim.*, **3** (1908), 500.

⁽²⁾ G. LOCK, *Ber. d. Chem. Gesells.*, **63** (1930), 551.

⁽³⁾ A. WACKER, *Chem. Z.*, **1** (1936), 437 et Brevet français 25-1 35, n° 784.656.

avons fait un essai au cours duquel nous avons tenté d'établir le bilan exact de la réaction.

Nous avons traité 27 g., soit 1/5 de molécule-gramme, d'aldéhyde hydratropique par 100 g. d'alcool benzylique contenant 12 g. de potasse en pastilles, soit une concentration d'environ 2N. Nous avons chauffé ce mélange durant 2 heures et recueilli 342 cm³ d'hydrogène. Nous avons alors, après refroidissement, traité par l'eau, épuisé à l'éther et séparé par un fractionnement très serré 87 g d'alcool benzylique, 25 g. d'alcool hydratropique et 2 g. de résine. Puisque nous étions parti de 27 g. d'aldéhyde hydratropique et que nous recueillons une quantité, sensiblement égale d'alcool correspondant, il est évident que ce ne sont ni l'alcool hydratropique, ni l'aldéhyde hydratropique qui ont fourni de l'hydrogène par transformation en acide. On peut donc admettre ici un simple échange fonctionnel :



Ainsi donc, l'aldéhyde benzoïque formé suivant la réaction (I) serait la source de l'hydrogène dégagé. Comme nous l'avons vu dans notre introduction (pp. 13 et 14) cette idée de transformation totale des aldéhydes en acides par les alcalis, a été acceptée par de nombreux auteurs qui, comme nous, ont noté, dans des conditions, il est vrai, différentes des nôtres, un semblable dégagement d'hydrogène. On pourrait donc écrire :



Ce n'est d'ailleurs qu'une faible proportion d'aldéhyde benzoïque qui réagit ainsi ; la plus grande partie se transforme en acide et alcool benzyliques suivant la réaction classique de Cannizzaro :



C'est ce que nous pouvons déduire des résultats déjà obtenus.

Ayant mis en œuvre $1/5$ de molécule-gramme d'aldéhyde hydratropique, il est évident par l'équation (I) que $1/5$ de molécule-gramme d'alcool benzylique a dû se transformer en aldéhyde benzoïque qui, d'après l'équation (II), aurait dû s'oxyder en acide benzoïque. Il fallait donc s'attendre à une perte de $\frac{108}{5} = 21 \text{ g. 6}$ d'alcool benzylique. Or, nous n'avons perdu que 13 g. de cet alcool : il s'est donc reformé, grâce à la réaction (III), 8 g. 6 d'alcool benzylique. Si cette dernière réaction avait été totale, nous n'aurions dû perdre que $21,6 : 2 = 10,8$ d'alcool benzylique. Ceci montre bien que :

$$13 - 10,8 = 2 \text{ g. 2}$$

d'alcool benzylique, soit environ 10 o/o de la quantité théorique se sont transformés, par oxydation totale, en acide benzoïque, selon l'équation II.

Les résultats obtenus en se servant du volume d'hydrogène dégagé sont dans la même direction. Faisant agir $1/5$ de molécule-gramme d'aldéhyde hydratropique, nous devons, selon l'équation (II), obtenir $22\,400 : 5 = 4\,480 \text{ cm}^3$ d'hydrogène ; or nous n'avons recueilli que 342 cm^3 de ce gaz. La réaction (II) ne s'est donc réalisée que dans la proportion d'environ 8 o/o. Nos dosages nous conduisent à la même conclusion. Calculé d'après l'équation (III), le taux de cannizzarisation dépasse de 9,5 o/o le taux maximum. Or, si la réaction (II) était seule intervenue, ce même taux aurait été de 200 o/o. En nous basant donc soit sur la quantité d'alcool benzylique récupérée, soit sur la quantité d'hydrogène recueillie, soit sur le taux de cannizzarisation, on arrive à la même conclusion : entre 8 et 10 o/o d'aldéhyde benzoïque se sont oxydés totalement avec formation d'acide benzoïque et libération d'hydrogène.

Cependant une objection pourrait encore se présenter. Si, dans le cas que nous venons d'étudier, l'aldéhyde benzoïque est la source du dégagement d'hydrogène, le même phénomène devrait se reproduire dans tous les cas ; en particulier,

dans celui de la réduction de l'aldéhyde *p*.toluylique, on devrait aussi obtenir un indice de cannizzarisation supérieur à 100 o/o. La réponse est facile. Si, dans chaque cas, il se forme de l'aldéhyde benzoïque, cependant la vitesse avec laquelle il se produit est différente. Dix minutes de chauffage suffisent pour que l'aldéhyde *p*.toluylique soit presque totalement réduit. Donc, avant même que le mélange ait pu être porté à l'ébullition, la presque totalité de l'aldéhyde benzoïque formé par échange fonctionnel, a subi la cannizzarisation. Or, l'aldéhyde benzoïque ne libère de l'hydrogène, sous l'influence des alcalis, qu'à l'ébullition.

Bien plus lente est la cannizzarisation de l'aldéhyde hydropique. Après dix minutes, il reste encore, comme l'indiquent les dosages, plus de 50 o/o d'aldéhyde benzoïque à former. Le mélange est alors en pleine ébullition, et, dans ces conditions, il n'est pas anormal qu'une faible proportion d'aldéhyde benzoïque *naissant*, au lieu de subir l'oxydo-réduction du « Cannizzaro », se transforme totalement en acide benzoïque avec production d'hydrogène, à mesure que la réaction poursuit son cours.

CHAPITRE III

ACTION DE LA POTASSE BENZYLIQUE SUR L'ÆNANTHOL (1)

Ce chapitre sera consacré à l'étude de la potasse benzylique sur l'œnanthol ou aldéhyde heptylique. Après avoir étudié la cinétique de la réaction et analysé les produits, nous donnerons un essai d'interprétation théorique en accord avec tous les résultats.

Art. 1. — CINÉTIQUE DE LA RÉACTION (205°)

Nous avons suivi la méthode décrite au chapitre premier, pages 20 et 21.

Temps en minutes	Taux	Temps en minutes	Taux
5	51,7	30	88,2
10	64	40	93,7
15	72,1	60	95,2
20	77	120	97,9

(1) La substance de ce chapitre a fait l'objet d'une note aux *C. R. Ac. Sc.*, 203 (1936), 1523, publiée en collaboration avec L. Palfray et S. Sabetay. Cette note était du 28 décembre 1936. Nous avons depuis pris connaissance du Brevet allemand n° 639.624 résumé dans *Chem. Z.*, 2 (1937), 2259, portant sur des types de condensation d'aldéhydes linéaires semblables aux nôtres par action de l'alcoolate sur l'aldéhyde correspondant. Il est intéressant de noter que ces alcoolates d'alcools linéaires ne réduisent pas, même à l'ébullition, la liaison α, β éthénique. L'action de la potasse benzylique, on le verra, est autrement complexe.

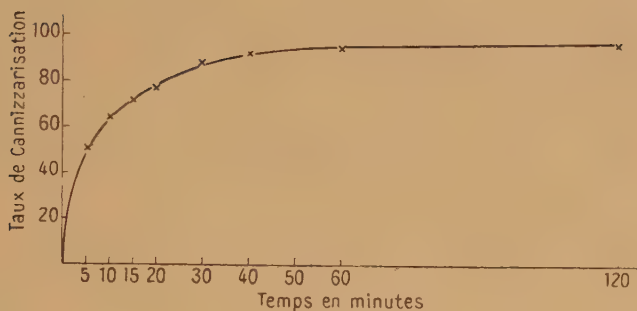


Fig. 3.

Art. 2. — ANALYSE DES PRODUITS

On obtient trois corps principaux :

1° Le pentyl.2.nonanol : $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^5.\text{CH}^2.\text{CH}(\text{C}^5\text{H}^{11})\text{CH}^2\text{OH}$;

2° L'alcool α -pentyl dihydrocinnamique :

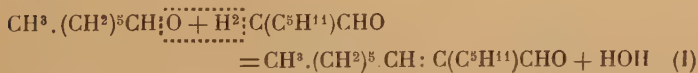


3° L'acide benzoïque.

Art. 3. — ESSAI D'INTERPRÉTATION

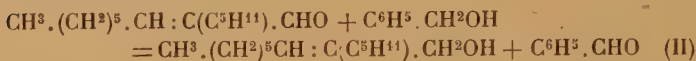
§ 1. — *Formation du pentyl.2.nonanol* (1).

L'œnanthol, sous l'influence de la potasse, subit les réactions d'aldolisation et de crotonisation ; ce stade ne consomme aucune quantité de potasse :

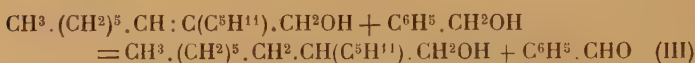


(1) D'après la nomenclature de Genève on devrait prendre comme fondamentale la chaîne la plus longue et au lieu de pentyl.2.nonanol, dire, méthylol.2.undécane et ainsi de même pour les homologues ; mais comme V. Grignard le fait remarquer dans son *Traité de Chimie Organique*, 1, 1083, il semble préférable de prendre comme chaîne fondamentale celle qui porte la fonction.

Cet aldéhyde, de type crotonique, est maintenant apte à subir l'échange fonctionnel :



Enfin, la double liaison s'hydrogène aux dépens de l'alcool benzylique :

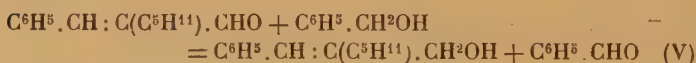


§ 2. — Formation de l'alcool α .pentyl.dihydrocinnamique.

Cependant, l'aldéhyde benzoïque libéré dans les réactions II et III, se condense, dans ce milieu alcalin, sur la portion d'œnanthol non aldolisée :



L'aldéhyde α .pentylcinnamique ainsi formé, subit par échange fonctionnel la réduction de sa fonction aldéhydique :



L'alcool α , β .éthénique est hydrogéné aux dépens de l'alcool benzylique :



§ 3. — Formation de l'acide benzoïque.

Enfin, tout l'aldéhyde benzoïque formé au cours de ces diverses réactions et qui ne s'est pas condensé avec l'œnanthol, subit la réaction de Cannizzaro :



Les sept équations précédentes montrent que les réactions

ne sont pas indépendantes. Pour marquer cette dépendance d'une façon plus saisissante, nous proposons le schéma suivant :

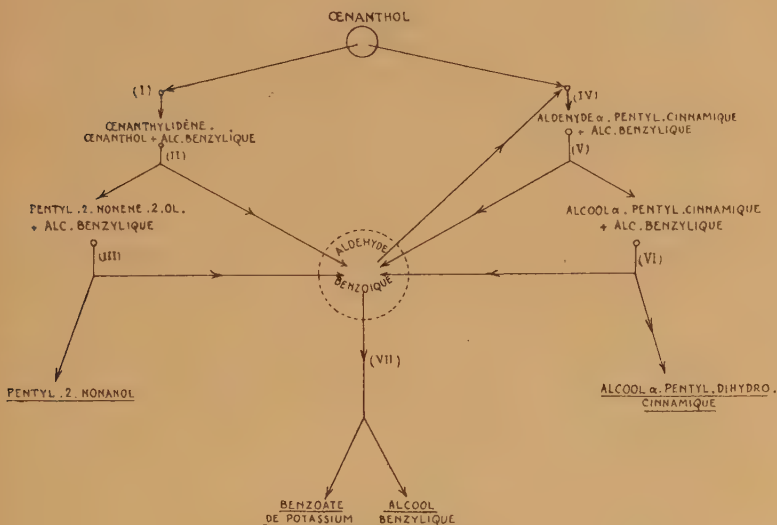
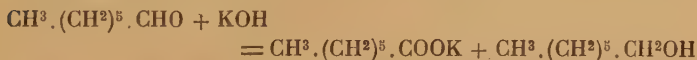


Fig. 4.

On voit qu'en fin de compte, c'est l'aldéhyde benzoïque seul qui subit le Cannizzaro proprement dit et non l'œnanthol. Mais le calcul du taux de cannizzarisation à partir de l'équation théorique — obtenue en remplaçant dans l'équation VII l'aldéhyde benzoïque par l'œnanthol :



n'est légitime que si, à un instant donné, à une molécule d'œnanthol transformée, de quelque manière que ce soit, correspond une molécule d'aldéhyde benzoïque, ou, ce qui revient au même, si à deux molécules d'œnanthol transformées correspond une molécule de potasse libre absorbée.

Or, nous allons voir, que, s'il en est ainsi à la fin de la

cannizzarisation, cette hypothèse n'est nullement vérifiée au cours de la transformation.

Supposons d'abord la cannizzarisation terminée et considérons les trois premières équations (I), (II) et (III).

D'après (I), certaines molécules d'œnanthol se sont groupées deux par deux : aldolisation et crotonisation. Ainsi, lorsque s'est produite la réaction symbolisée par l'équation (II), à deux molécules d'œnanthol (engendrant une seule molécule d'œnanthylidène œnanthol) correspondait une seule molécule d'aldéhyde benzoïque.

Mais, au stade suivant, les deux mêmes molécules de départ qui se sont transformées en pentyl.2.nonène.2.ol. ont donné naissance, par hydrogénation aux dépens d'une nouvelle molécule d'alcool benzylique, à une nouvelle molécule d'aldéhyde benzoïque : si bien que, finalement, aux deux molécules primitives d'œnanthol correspondent réellement deux molécules d'aldéhyde benzoïque et, par suite, une molécule de potasse libre absorbée.

Au lieu de subir directement le Cannizzaro, la molécule d'aldéhyde benzoïque, qui, comme on vient de le voir, correspond à la transformation d'une molécule d'œnanthol, a pu se condenser sur une nouvelle molécule d'œnanthol ; de sorte que, pour que la correspondance soit maintenue, il a fallu que cette nouvelle molécule d'aldéhyde (α .pentyl.cinnamique) entraîne l'apparition de deux molécules d'aldéhyde benzoïque. C'est précisément ce fait qu'expriment les équations (IV), (V) et (VI).

Généralisons maintenant les résultats. Supposons que les molécules initiales d'aldéhyde se condensent de proche en proche jusqu'à n molécules (crotonisation répétée) : ceci provoque l'apparition de $(n - 1)$ doubles liaisons avec départ de $(n - 1)$ molécules d'eau. Pour réduire la fonction aldéhydique du produit crotonisé, il faudra toujours une molécule d'alcool benzylique, et, pour hydrogéner les $(n - 1)$ liaisons éthéniques, il faudra $(n - 1)$ molécules d'alcool benzylique.

Au total, aux n molécules d'aldéhyde crotonisées correspondent $1 + (n - 1) = n$ molécules d'alcool benzylique, oxydées en aldéhyde benzoïque.

Par conséquent, la cannizzarisation une fois terminée, nous pouvons calculer le taux à partir de l'équation théorique et être assurés de trouver un chiffre voisin de 100 o/o.

Mais il n'en va plus de même dans le courant de la réaction. Au cours des transformations (I) et (IV), il disparaît, par aldolisation, des molécules aldéhydiques, sans qu'une seule molécule de potasse soit neutralisée en contre-partie. Nous n'avons plus alors le droit de conclure qu'à la neutralisation de x molécules-gramme de potasse correspond la disparition de $2x$ molécules-gramme d'œnanthol. Notre définition ne vaut qu'à la limite.

On comprend maintenant pourquoi la courbe qui illustre la cinétique relative à l'œnanthol atteint son asymptote plus lentement que celle de l'aldéhyde *p*.toluylque. Si nous nous reportons en effet au tableau schématique (p. 43), on voit que parmi les molécules d'aldéhyde benzoïque formées à la suite des réactions (II) et (III), certaines, au lieu de subir directement le « Cannizzaro », se condensent sur l'œnanthol. Il faut attendre la production des réactions (V), (VI) et (VII) pour l'achèvement complet du « Cannizzaro ».

*
..

Cependant, si notre interprétation expliquait parfaitement les résultats bruts du calcul des taux et si elle laissait prévoir avec exactitude les corps obtenus, nous devions chercher à vérifier si les produits intermédiaires étaient réellement ceux que nous avons supposés. Pour le montrer, nous avons procédé de deux façons :

1° La première vérification a consisté dans l'analyse des produits après un temps donné de chauffage. C'est ainsi qu'après cinq minutes d'ébullition, on isole et on met aisément en

évidence l'œnanthylidène œnanthol, par sa dinitro.2,4.phénylhydrazone (F. = 128°). C'est donc que la réaction (I) a bien lieu effectivement. Après quarante minutes de chauffage, les produits formés sont surtout les alcools saturés : pentyl.2.nonanol et alcool α .pentyldihydrocinnamique ; mais, grâce à son allophanate, nous avons pu manifester aussi la présence de l'alcool α pentyl.cinnamique. L'équation (V) représente donc vraiment un stade intermédiaire.

2° La seconde vérification a consisté à traiter les premiers intermédiaires prévus par nos réactions et à confronter, avec les résultats expérimentaux, les taux théoriques de cannizzarisation limite, déduits de nos équations. Nous sommes d'abord parti directement de l'œnanthylidène œnanthol : or, les équations (II), (III) et VII), qui entrent alors seules en jeu, montrent qu'à une molécule d'aldéhyde de départ doit théoriquement correspondre, non pas une molécule d'aldéhyde benzoïque, mais deux : l'une formée à la suite de l'échange fonctionnel, l'autre à la suite de l'hydrogénation de la liaison éthénique. Ceci conduit à un taux de cannizzarisation double de celui que laisse prévoir l'équation classique de Cannizzaro.

De fait, en effectuant les dosages selon notre méthode ordinaire, nous avons trouvé que le taux limite de cannizzarisation était ici de 192 o/o. De plus, par l'analyse des produits, nous avons pu vérifier que l'alcool formé était bien un alcool saturé, le pentyl.2.nonanol.

Nous sommes aussi parti directement de l'aldéhyde α .pentyl.cinnamique. Un raisonnement analogue au précédent montre qu'on doit s'attendre à un taux limite double de celui que prévoit l'équation de Cannizzaro. Effectivement, nous avons obtenu, pour cet aldéhyde, un taux limite de 198 o/o, puis isolé et caractérisé l'alcool α .pentyldihydrocinnamique.

Enfin nous avons traité l'alcool pentyl.2.nonène.2.ol et l'alcool α .pentylcinnamique. Le taux de cannarizzation observé fut de 94 o/o pour le premier alcool et de 92 o/o

pour le second. Ceci nous incline à croire une fois de plus que la réaction passe bien par les stades représentés par les équations (III) et (VI).

Art. 4. — CRITIQUE DES DEUX AUTRES INTERPRÉTATIONS

Il nous reste maintenant à discuter deux autres hypothèses dont l'une a été effectivement proposée.

1° *Critique de la première hypothèse.* — D'après la première (1), il pourrait s'être effectué entre l'œnanthol et l'alcool benzylique un échange fonctionnel avec formation d'alcool œnanthylique. Sous l'influence de la potasse, ce nouvel alcool se condenserait sur lui-même ou sur l'alcool benzylique présent. Guerbet (2) n'a-t-il pas obtenu des condensations semblables en chauffant un mélange d'alcool œnanthylique et d'œnanthylate de sodium ? n'a-t-il pas préparé l'alcool α .éthyldihydrocinnamique par chauffage du benzylate de sodium avec l'alcool butylique ?

Pour ce qui est de la formation du pentyl 2.nonanol, cette hypothèse n'est plus à retenir et nous inclinons de préférence vers l'explication symbolisée par nos équations. Car :

a) par action de la potasse benzylique bouillante sur l'alcool œnanthylique il ne se produit aucune condensation ni de l'alcool œnanthylique sur lui-même, ni de cet alcool sur l'alcool benzylique ;

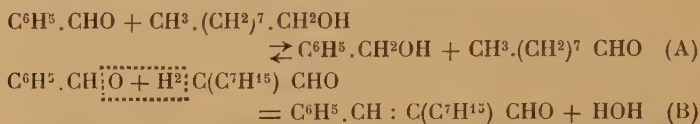
b) l'alcool de Guerbet est non pas le pentyl.2.nonanol, mais le butyl.3.décanol.

2° *Critique de la seconde hypothèse.* — Reste enfin une dernière possibilité à envisager : la condensation de l'aldéhyde linéaire sur l'alcool benzylique ou de l'alcool linéaire sur l'aldéhyde benzoïque. L'expérience suivante nous invite à la rejeter aussi.

(1) L. PALFRAY et S. SABETAY, *C. R. Ac. Sc.*, 200 (1935), 404.

(2) M. GUERBET, *C. R. Ac. Sc.*, 132 (1901), 209.

On chauffe à l'ébullition, pendant cinq minutes seulement, 10 g. d'alcool nonylique avec 50 g. d'aldéhyde benzoïque et 10 g. de potasse en pastilles. On isole alors, par distillation, $E_{15} = 185^{\circ}$, l'aldéhyde α .heptylcinnamique qu'il est facile de caractériser par sa semi-carbazone ($F. = 109^{\circ}$) ⁽¹⁾. Ceci nous prouve que l'alcool nonylique ne se condense sur l'alcool benzylique qu'après avoir été oxydé en aldéhyde, par échange fonctionnel, d'après les équations suivantes :



Remarque. — Pour arriver à ce dernier terme et s'y arrêter, il faut se mettre dans les conditions mentionnées plus haut. Il est nécessaire de porter le mélange à l'ébullition, car, si on le maintient à 100° par exemple, il ne se fait aucune condensation. De même, une prolongation de l'ébullition au delà de cinq minutes fait évoluer la réaction et provoque finalement la formation d'alcool α .heptyldihydrocinnamique : ce qui d'ailleurs fournit une excellente méthode de préparation de ce dernier alcool à l'état très pur. Le produit secondaire, l'heptyl.2.undécanol, qu'on obtiendrait en partant de l'aldéhyde nonylique, ne se forme pas ici ; en effet, au lieu de se condenser sur elle-même, la molécule naissante d'aldéhyde nonylique se condense sur une des très nombreuses molécules d'aldéhyde benzoïque présentes, pour former l'aldéhyde α .heptylcinnamique. L'alcool benzylique formé en (A), et aussi par la réaction de Cannizzaro, réduit la fonction aldéhydique ainsi que la liaison éthénique de l'aldéhyde α .heptylcinnamique, ce qui conduit à l'alcool α .heptyldihydrocinnamique.

⁽¹⁾ R. MICHELET, *Thèse Lyon* (1932), 55.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DU PENTYL 2.NONANOL ($C^{14}H^{30}O$)

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, l'œnanthol, traité par de la potasse benzylique, à l'ébullition, pendant deux heures, fournit deux alcools différents : l'alcool α .pentyldihydrocinnamique et le pentyl.2.nonanol. Le point d'ébullition de ces deux alcools est proche, si bien que, lorsqu'on distille leur mélange, on obtient un distillat qui passe entre 152° et 162° sous 13 mm. Pour isoler ces deux alcools, on prépare l'allophanate du mélange. On le fait recristalliser dans l'alcool à 95° . L'allophanate du pentyl.2.nonanol, peu soluble dans l'alcool, cristallise le premier, tandis que l'allophanate de l' α pentyldihydrocinnamique reste en solution. On fait précipiter ce dernier par addition d'eau, puis recristalliser quatre ou cinq fois dans l'éther de pétrole; on le caractérise par fusion mélangée avec l'allophanate pur obtenu par une méthode différente.

L'allophanate du pentyl.2.nonanol fond à 120° ; par saponification il fournit l'alcool pur ⁽¹⁾.

$E_{13} = 154^{\circ}$; $d_4^{24} = 0,8377$; $n_D^{21} = 1,4460$; R_D . Trouvé : 68,08.
Calculé pour $C^{14}H^{30}O$: 68,38.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 78,04; H, 14,16. Calculé pour $C^{14}H^{30}O$: C, 78,50; H, 14,02.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 9,07. Calculé pour $C^{16}H^{32}O^3N^2$: 9,33.

⁽¹⁾ W. H. PERKIN, *J. Chem. Soc.*, 43 (1882), 68, donne $d_{15}^{15} = 0,8368$; G. V. BRAUN, *J. Manz. Ber. d. Chem. Gesells*, 67 (1934), 1696, donnent $E_{10} = 148^{\circ}-152^{\circ}$.

Cet alcool est identique à celui que l'on obtient en réduisant, au moyen du sodium et de l'alcool absolu, l'œnanthylidène.œnanthol dont la constitution est bien connue. Voici donc sa formule :



(Ce corps diffère de l'alcool non saturé ou pentyl.2.nonène. 2 ol. que nous avons préparé, par l'éthylate de magnésium, à partir de l'œnanthylidène.œnanthol).

$E_{13} = 154^0$; $d_4^{21} = 0,8491$; $n_D^{19} = 1,4572$; R_D . Trouvé : 67,91. Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{28}\text{O}$: 68,02 (1).

Allophanate : F. = 111°5.

A cause de la proximité des points d'ébullition, la préparation du pentyl.2.nonanol à partir de l'œnanthol par la potasse benzylique n'est donc pas pratique. Au contraire, on peut l'obtenir avec des rendements quantitatifs par l'hydrogénation, sur nickel réduit, de l'œnanthylidèneœnanthol. Voici en résumé le résultat des essais effectués à différentes températures à partir d'une pression initiale de 150 kg. (2).

1° Une première hydrogénation, effectuée à la température du laboratoire, s'est montrée très sélective et n'a réduit que la liaison éthénique de l'œnanthylidèneœnanthol. Un titrage à l'hydroxylamine révèle la présence de 90 o/o de fonction aldéhydique.

2° Une seconde expérience a été conduite à la température de 105°. On arrête l'hydrogénation au seuil de la formation d'alcool. En effet, après trois heures de réaction, un titrage à l'hydroxylamine indique encore 86 o/o d'aldéhyde. Ici donc c'est principalement la liaison éthénique qui a été réduite.

(1) W. H. PERKIN, *Ber. d. Chem. Gesells.*, **15** (1882), 2811, donne $d_{15}^{15} = 0,8520$

(2) Ces hydrogénations ont été effectuées par M. le professeur Palfrey. Nous nous contentons de donner ici les résultats. On en trouvera les détails dans les publications de L. Palfrey. Certains même, par exemple la déshydratation brusque du pentyl.2.nonanol, suivie d'une hydrogénation rapide pour aboutir au carbure saturé, sont encore inédits.

On obtient de fait, après distillation du produit sur acide borique, le pentyl 2.nonanal F. = 29°; déjà préparé par Perkin (Cf. Beilstein).

3° A 230°, l'hydrogénation de l'œnanthylidèneœnanthol est complète et l'analyse montre que le produit obtenu est surtout l'alcool pentyl.2.nonanol dans la proportion de 90 o/o, 10 o/o étant le carbure saturé.

4° A 270°, on obtient, par suite d'un phénomène très brusque de déshydratation suivie d'une hydrogénation extrêmement rapide, un carbure saturé : le pentyl.2.nonane.



$E_{13} = 110^\circ$; $d_4^{21} = 0,7540$; $n_D^{20} = 1,4241$; R_D . Trouvé : 66,95. Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{30}$: 66,85.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 84,81; H, 15,40. Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{30}$: C, 84,85; H, 15,15.

Art. 1. — ESTERS DU PENTYL.2.NONANOL

§ 1. — Méthanoate ($\text{C}^{15}\text{H}^{30}\text{O}^2$).

On a préparé cet ester au moyen du mélange formylant. Cette méthode a été mise au point par Glichitch ⁽¹⁾, elle donne des rendements quantitatifs. Voici un résumé de la technique. On verse lentement et en agitant une partie d'acide formique dans deux parties d'anhydride acétique, en maintenant la température au-dessous de 15°. On chauffe jusqu'à 50°. On ajoute alors 10 g. de l'alcool pour 15 cm³ du mélange et on refroidit dans l'eau glacée. On laisse 72 heures en contact à la température du laboratoire. On lave avec 50 cm³ d'eau et 50 cm³ de carbonate de soude à 10 o/o.

C'est un liquide très mobile, incolore :

$E_{14} = 156^\circ$; $d_4^{18} = 0,8705$; $n_D^{20} = 1,4380$; R_D . Trouvé : 73,08. Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{30}\text{O}^2$: 73,13

(¹) L. S. GLICHITCH, *Bull. Soc. Chim.* [4], 33 (1923), 1284.

Indice de saponification. — Trouvé : 230. Calculé pour $C^{15}H^{30}O^2$: 231.

§ 2. — *Ethanoate* ($C^{16}H^{32}O^2$).

On a préparé cet ester en traitant 2 g. de pentyl.2.nonanol par 5 g. 5 de mélange acétylant. On connaît la méthode employée pour le dosage des alcools par Delaby et Sabetay (¹). Nous avons exactement suivi les prescriptions données par ces auteurs.

L'éthanoate est un liquide incolore (²).

$E_{17} = 1630-1640$; $d_4^{23} = 0,8603$; $n_D^{23} = 1,4358$; R_D . Trouvé : 77,77. Calculé pour $C^{16}H^{32}O^2$: 77,75.

Indice de saponification. — Trouvé : 217. Calculé pour : $C^{16}H^{32}O^2$: 219.

§ 3. — *Propanoate* ($C^{17}H^{34}O^2$).

On a préparé cet ester à partir du chlorure de propanoyle en présence de pyridine. C'est un liquide.

$E_{13} = 1720$; $d_4^{12} = 0,8685$; $n_D^{12} = 1,4419$; R_D . Trouvé : 82,23. Calculé pour $C^{17}H^{34}O^2$: 82,24.

Indice de saponification. — Trouvé : 204. Calculé pour $C^{17}H^{34}O^2$: 207.

§ 4. — *Méthyl.2.propanoate* ($C^{18}H^{36}O^2$).

La méthode de préparation est la même que pour le propanoate. C'est un liquide mobile à odeur de noisette.

$E_{20} = 1800$; $d_4^{22} = 0,8475$; $n_D^{22} = 1,4365$; R_D . Trouvé : 87,58. Calculé pour $C^{18}H^{36}O^2$: 86,99.

Indice de saponification. — Trouvé : 198. Calculé pour $C^{17}H^{34}O^2$: 197.

(¹) R. DELABY et S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 2 (1935), 1716.

(²) W. H. PERKIN, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 15 (1882), 2811.

Art. 2. — ETHERS-OXYDES DU PENTYL.2.NONANOL

Nous avons préparé plusieurs éthers-oxydes de cette série par action de l'halogénure sur l'alcoolate de sodium correspondant, en présence de poudre de cuivre comme catalyseur. La réaction est assez difficile. On peut atteindre au maximum un rendement de 30-40 o/o, à la condition d'employer un excès d'halogénure. On chauffe à l'autoclave le mélange, en milieu toluénique, dans un flacon en verre épais. On maintient la température à 150°-160°, pendant deux à trois heures. Avec une température plus basse, il faut prolonger démesurément le chauffage et le rendement en est plus faible; avec une température plus élevée, le produit s'altère par résinification.

La réaction terminée, on traite par l'eau, sèche sur sulfate de sodium, chasse le solvant et distille deux fois sur sodium. On doit prendre soin, chaque fois, de laisser en contact à 100° durant une heure ou deux, afin de favoriser la formation de l'alcoolate. Enfin on traite l'éther-oxyde par l'acide borique afin d'éliminer les dernières traces d'alcool. On favorise la formation d'éther borique en chauffant à 100° et en tirant à la trompe sous un vide de 50 mm. pour enlever l'eau due à la réaction.

§. 1. — *Méthoxy.1.pentyl.2.nonane* ($C^{15}H^{32}O$).

Il a été préparé à partir de l'iodure de méthyle. Liquide incolore.

$E_{17} = 144^{\circ}\text{--}145^{\circ}$; $d_4^{17} = 0,8181$; $n_D^{17} = 1,4365$; R_D . Trouvé : 72,94. Calculé pour $C^{15}H^{32}O$: 72,99.

Dosage par Zeisel. — Subst. : 0 g. 1747; $NO^3Ag\ N/10$. Trouvé : 7,60. Calculé pour 1 CH^3O : 7,66.

§ 2. — *Ethoxy.1.pentyl.2.nonane* ($C^{16}H^{34}O$).

Liquide incolore.

$E_{17} = 149^{\circ}$; $d_4^{17,5} = 0,8101$; $n_D^{17,5} = 1,4352$; R_D . Trouvé : 77,98.
Calculé pour $C^{16}H^{34}O$: 77,62.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 78,93; H, 14,13. Calculé pour $C^{16}H^{34}O$: C, 79,39; H, 14,05.

§ 3. — *Métho.éthyl.oxy.1.pentyl.2.nonane*
(*éther isopropylique*) ($C^{17}H^{36}O$).

Nous avons préparé cet éther à partir du bromure d'isopropyle. C'est un liquide incolore et mobile.

$E_{15} = 150^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,8255$; $n_D^{21} = 1,4422$; R_D . Trouvé : 82,11.
Calculé pour $C^{17}H^{36}O$: 82,23.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 79,48; H, 14,29. Calculé pour $C^{17}H^{36}O$: C, 79,69; H, 14,06.

§ 4. — *Butoxy.1.pentyl.2.nonane* ($C^{18}H^{38}O$).

Il a été préparé à partir du bromure de butyle normal.

$E_{20} = 174^{\circ}$; $d_4^{22} = 0,8115$; $n_D^{21} = 1,4375$; R_D . Trouvé : 87,20.
Calculé pour $C^{18}H^{38}O$: 86,85.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 79,51; H, 14,27. Calculé pour $C^{18}H^{38}O$: C, 80,00; H, 14,07.

Art. 3. — ESTERS HALOGÉNÉS DU PENTYL.2.NONANOL

§ 1. — *Chloro.1.pentyl 2.nonane*
 $CH^3.(CH^2)^6.CH(C^5H^{11})CH^2Cl$. ($C^{14}H^{29}Cl$).

Nous avons préparé ce chlorure à partir du pentyl.2.nonanol, en faisant passer, dans un volume d'alcool mélangé à un égal volume d'acide chlorhydrique concentré, un courant d'acide chlorhydrique sec durant douze heures, le tout refroidi à 0° . Nous avons alors bouché hermétiquement la fiole en verre épais qui contenait le mélange, chauffé au bain-marie pendant 24 heures, fait passer un nouveau courant d'acide chlorhydrique sec pour saturer l'eau formée au cours de l'es-

térification. Après 24 heures de chauffage au bain-marie nous avons extrait le chlorure à l'éther, neutralisé les traces d'acide chlorhydrique libre par du carbonate de soude, séché sur sulfate de sodium. Après une digestion de deux heures à 100° sur acide borique faite en tirant à la trompe, on distille le produit brut qu'un nouveau traitement sur acide borique débarrasse de toute trace de pentyl. 2. nonanol. Ce chlorure est un liquide incolore, plus mobile que l'alcool.

$E_{15} = 146^{\circ}\text{--}148^{\circ}$; $d_4^{22} = 0,8566$; $n_D^{20} = 1,4446$; R_D . Trouvé : 72,39. Calculé pour $C^{14}H^{29}Cl$: 71,72.

Dosage du chlore. — Trouvé o/o : Cl, 15,20. Calculé pour $C^{14}H^{29}Cl$: 15,10.

§ 2. — *Bromo.1.pentyl.2.nonane*
 $CH^3.(CH^2)^6.CH(C^5H^{11})CH^2Br$ ($C^{14}H^{29}Br$).

Nous avons préparé ce bromure à partir du pentyl. 2. nonanol en suivant la même méthode que pour la préparation du chlorure. On s'est servi d'une solution d'acide bromhydrique contenant 66 o/o d'acide. La réaction s'effectue plus aisément que dans le cas du chlorure. Douze heures de chauffage au bain-marie suffisent amplement et il n'est nul besoin de répéter l'opération. Liquide mobile et lourd (1).

$E_{15} = 154^{\circ}\text{--}156^{\circ}$; $d_4^{22,5} = 1,0390$; $n_D^{22,5} = 1,4590$; R_D . Trouvé : 72,88. Calculé pour $C^{14}H^{29}Br$: 72,49.

Dosage du brome. — Trouvé o/o : Br, 28,70. Calculé pour $C^{14}H^{29}Br$: 28,78.

§ 3. — *Iodo.1.pentyl.2.nonane*
 $CH^3.(CH^2)^6.CH.(C^5H^{11}).CH^2I$ ($C^{14}H^{29}I$).

Nous avons préparé cet iodure en chauffant le pentyl. 2. nonanol en présence de phosphore rouge à 130° et en ajou-

(1) J. v. BRAUN et G. MANZ, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 67 (1934), 1708, donnent $E_{41} = 154^{\circ}$.

tant, finement divisée, la quantité théorique d'iode requise. Nous avons alors lavé à l'hyposulfite de sodium pour enlever l'iode libre, repris par l'éther et distillé en présence d'une trace de mercure.

$E_{19} = 1700.1710$; $d_4^{25} = 1,1619$; $n_D^{25} = 1,4820$; R_D . Trouvé : 79,50. Calculé pour $C^{14}H^{29}I$: 80,65.

Dosage de l'iode. — Trouvé o/o : I, 39,16. Calculé pour $C^{14}H^{29}I$: 39,20.

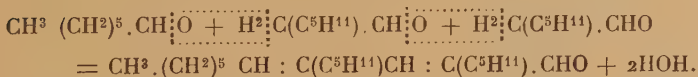
CHAPITRE V

ACTION DE LA POTASSE BENZYLIQUE SUR LES HOMOLOGUES DE L'ŒNANTHOL

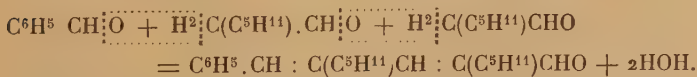
Dans ce chapitre, nous étudions l'action de la potasse benzylque sur les aldéhydes linéaires : butanal, hexanal, octanal, nonanal, décanal, undécanal, undécylène. 10.al.1. et dodécanal. On verra que la réaction se répète fidèlement, et nous isolerons chaque fois deux alcools, l'un provenant de la condensation de deux molécules de l'aldéhyde linéaire et l'autre de la condensation d'une molécule de l'aldéhyde linéaire sur l'aldéhyde benzoïque.

A côté de ces alcools relativement simples, il se forme dans la réaction des condensations plus complexes. Ceci donne lieu à des alcools distillant à très haute température. Voici sommairement ce qu'on peut en dire : en généralisant ce que nous avons vu jusqu'à présent, on peut supposer que ces alcools ⁽¹⁾ proviennent de la condensation d'au moins trois molécules. Ainsi l'œnanthol peut fournir par condensation :

1° de trois molécules, un aldéhyde de type crotonique :



2° de deux molécules d'œnanthol sur une molécule d'aldéhyde benzoïque, un autre aldéhyde de type crotonique :



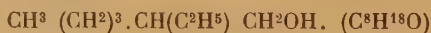
⁽¹⁾ Ces produits se formant en assez faible quantité, nous n'avons pu en faire une étude détaillée.

Ces deux aldéhydes subiraient alors toutes les réactions que nous avons énoncées plus haut : réduction de la fonction aldéhyde et hydrogénation des liaisons éthéniques aux dépens de l'alcool benzylique. Cette explication cadrerait avec les résultats de nos dosages d'après lesquels il se forme une molécule d'acide benzoïque pour deux molécules d'œnanthol mises en œuvre.

Art. 1^{er}. — BUTANAL. $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CHO}$.

Nous avons traité 36 g. de butanal, fraîchement distillé, par 250 g. de potasse benzylique 2N. Il importe d'ajouter ici lentement la potasse benzylique, car la chaleur dégagée par la crotonisation, qui est immédiate, fait entrer le butanal en ébullition. Nous avons obtenu deux alcools : l'éthyl. 2. hexanol ($E_{15} = 85^\circ$) et l'alcool α .éthyldihydrocinnamique que nous décrirons plus loin (Cf. p. 76).

L'éthyl. 2. hexanol entraîne, dans sa distillation, beaucoup d'alcool benzylique. Nous avons donc dû, pour obtenir l'alcool pur, faire l'allophanate du mélange. L'allophanate⁽¹⁾ de l'alcool benzylique est insoluble dans l'éther à froid ; celui de l'éthyl. 2. hexanol ($F. = 125^\circ$) est très soluble dans ce même solvant. Nous en avons régénéré l'alcool. Ce même alcool s'obtient aussi par hydrogénation, au moyen du sodium et de l'alcool absolu, de l'éthyl. 2. hexénal, ce qui fixe la constitution⁽²⁾ :



(¹) A. BÉHAL, *Bull. Soc. Chim.*, 25 (1912), 479, donne 123° et W. Traub donne 183° comme point de fusion de l'allophanate de benzyle (Cf. *Ber. d. Chem. Gesells.*, 22 (1888), 1573) ; nous avons trouvé 188° .

(²) J. v. BRAUN et G. MANZ, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 67 (1934), 1708, donne $E_{14} = 84^\circ$. On trouvera une liste d'auteurs qui ont récemment préparé cet alcool par d'autres méthodes dans le travail publié par C. Weizmann, E. Bergmann et L. Haskelberg (*Chemistry and Industry*, 26 juin 1937, p. 588). Ces derniers donnent pour cet alcool $n_D^{30} = 1,4278$.

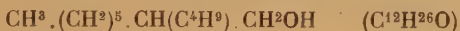
$E_{16} = 85^{\circ}$; $d_4^{15} = 0,8435$; $n_D^{15} = 1,4390$; R_D . Trouvé : 40,57.
Calculé pour $C^8H^{18}O$: 40,66.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 73,60; H, 14,09. Calculé pour $C^8H^{18}O$: C, 73,85; H, 13,85.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 12,82. Calculé pour $C^{10}H^{20}O^3N^2$: 12,96.

Art. 2. — HEXANAL. $CH^3.(CH^2)^4.CHO$.

Traité à ébullition par la potasse benzylique cet aldéhyde nous a fourni, avec un rendement satisfaisant, deux alcools différents et aisément séparables par distillation. L'un est l'alcool α .butyldihydrocinnamique étudié au chapitre premier de la seconde partie. L'autre est un alcool de condensation : le butyl.2.octanol, qu'on a aussi préparé par hydrogénation du butyl.2.octénal au moyen du sodium et de l'alcool absolu. Il a donc la constitution suivante :



$E_{15} = 132^{\circ}$; $d_4^{16} = 0,8371$; $n_D^{16} = 1,4435$; R_D . Trouvé : 58,95.
Calculé pour $C^{12}H^{26}O$: 59,14.

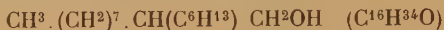
Allophanate ($F = 119^{\circ}$). — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 10,30. Calculé pour $C^{14}H^{28}O^3N^2$: 10,29.

Art. 3. — OCTANAL. $CH^3.(CH^2)^6.CHO$.

Chauffé durant deux heures, à ébullition, avec la potasse benzylique, l'octanal se condense en hexyl.2.décanol ($E_{15} = 177^{\circ}$) et en alcool α .hexyldihydrocinnamique ($E_{15} = 176^{\circ}$). On ne peut, dans ces conditions, séparer les deux alcools par distillation. Nous avons donc fait l'allophanate du mélange et en avons pris le point de fusion après la première cristallisation ($F. = 86^{\circ}$), puis, à partir des allophanates purs de l'alcool α .hexyldihydrocinnamique ($F. = 124^{\circ}$) et de l'hexyl.2.décanol ($F. = 90^{\circ}$), nous avons préparé synthétiquement un mélange fondant à 86° . On a alors remarqué qu'en ajoutant à parties égales ce mélange synthétique

et le produit de la réaction précédente le point de fusion restait le même : on a donc pu s'assurer ainsi de la formation de ces deux alcools à partir de l'aldéhyde octylique.

Constantes de l'hexyl. 2. décanol ⁽¹⁾ :



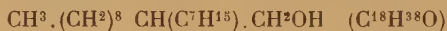
$E_{15} = 177^\circ$; $d_4^{16,5} = 0,8409$; $n_D^{16,5} = 1,4520$; R_D . Trouvé : 77,65.
Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{34}\text{O}$: 77,61.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 79,17 ; H, 14,24. Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{34}\text{O}$: C, 79,34 ; H, 14,05.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 8,54. Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{36}\text{O}^3\text{N}^2$: 8,53.

Art. 4. — NONANAL. $\text{CH}^3.(\text{CH}^2)^7.\text{CHO}$

Cet aldéhyde, fraîchement distillé, traité par la potasse benzylique à ébullition, nous a fourni ici encore deux alcools. L'alcool α .heptyldihydrocinnamique que nous étudierons plus loin et l'*heptyl. 2. undécanol* (allophanate F. = 80°) :



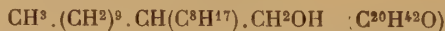
$E_{15} = 198^\circ$; $d_4^{15} = 0,8446$; $n_D^{15} = 1,4550$; R_D . Trouvé : 86,74.
Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{38}\text{O}$: 86,85.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 79,66 ; H, 14,23. Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{38}\text{O}$: C, 80,00 ; H, 14,07.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 7,75. Calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{40}\text{O}^3\text{N}^2$: 7,87.

Art. 5. — DÉCANAL. $\text{CH}^3.(\text{CH}^2)^8.\text{CHO}$

Cet aldéhyde nous a fourni en égales quantités l'alcool α .octyl.dihydro-cinnamique, étudié plus loin, et l'*octyl. 2. dodécanol* ⁽²⁾ : (Allophanate F. = 69°) :



⁽¹⁾ W. M. COX et E. E. REID, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57 (1935), 1802, attribuent à cet alcool les constantes :

$$n_D^{25} = 1,4470 ; d_4^{25} = 0,8336.$$

⁽²⁾ J. v. BRAUN et G. MANZ, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 67 (1934), 1702, donnent $E_{0,4} = 195^\circ$.

$E_{15} = 2150$; $d_4^{19} = 0,8463$; $n_D^{19} = 1,4545$; R_D . Trouvé : 95,47.
Calculé pour $C^{20}H^{42}O$: 96,08.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 80,47; H, 14,18. Calculé pour $C^{20}H^{42}O$: C, 80,54; H, 14,09.

Allophanate. — Dosage de l'azote. N o/o. Trouvé : 7,25. Calculé pour $C^{22}H^{44}O^3N^2$: 7,29.

Art. 6. — UNDÉCANAL. $CH^3.(CH^2)^9.CHO$

Après une ébullition de deux heures avec la potasse benzylque, cet aldéhyde nous a fourni deux alcools aisément séparables par distillation fractionnée : l'alcool α . nonyldihydro cinnamique qui sera décrit plus loin et le *nonyl.2.tridécanol* :



que nous avons régénéré de son allophanate F. = 80°.

$E_{15} = 2350$; $d_4^{17,5} = 0,8476$; $n_D^{17} = 1,4582$; R_D . Trouvé : 105.
Calculé pour $C^{22}H^{46}O$: 105,32.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 80,52; H, 14,24. Calculé pour $C^{22}H^{46}O$: C, 80,98; H, 14,11.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 6,74. Calculé pour $C^{24}H^{48}O^3N^2$: 6,80.

Art. 7. — UNDÉCYLÈNE. $IO.AL.I.CH^2 : CH.(CH^2)^8.CHO$

Nous avons, ici comme dans les autres cas, obtenu deux alcools : l'alcool nonène. $2_8.yl.2.dihydro-cinnamique$ que nous décrirons plus loin et le *nonène.2₈.yl.2.tridécène.12.ol.(C²²H⁴²O)*.

L'analyse élémentaire de ce dernier alcool conduit à la formule brute $C^{22}H^{42}O$. Il diffère du *nonyl.2.tridécanol* (qui a le même nombre de carbones et la même structure, mais qui est saturé) puisque, par mélange des deux allophanates, on obtient un abaissement notable du point de fusion. Il absorbe rapidement le brome, et, par analogie avec ce qui se passe dans la réaction de Bouveault et Blanc, nous som-

DEUXIÈME PARTIE

Nous étudierons ici l'action de la potasse et de la soude benzylique sur les aldéhydes du type α .alcoylcinnamique qui présentent un intérêt spécial du fait de la liaison éthénique en α,β .

Comme objet d'étude, nous avons d'abord pris l'aldéhyde α .pentylcinnamique, facile à se procurer, pour le soumettre à l'action de la potasse benzylique. On obtient ainsi l'alcool α .pentylldihydrocinnamique dont nous avons préparé quelques esters et éthers-oxydes.

Nous avons ensuite étudié, du même point de vue, divers aldéhydes homologues.

Enfin, à l'action de la *potasse* benzylique sur ces mêmes aldéhydes, nous avons comparé celle de la *soude* benzylique et mis en lumière les différences dans les résultats.

CHAPITRE PREMIER

ACTION DE LA POTASSE BENZYLIQUE SUR L'ALDÉHYDE α .PENTYLCINNAMIQUE

Viard ⁽¹⁾ a montré que les aldéhydes de structure :



se scindaient, en présence de lessive de potasse, à la température de 100°, en deux tronçons. Dans le cas de l'aldéhyde cinnamique, il y a formation d'acétaldéhyde et d'aldéhyde benzoïque. C'est donc le retour aux éléments générateurs. On pouvait se demander si les aldéhydes α .alcoylcinnamiques $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH} : \text{C}(\text{R}).\text{CHO}$ ne se scinderaient pas de la même manière, surtout à la température de 205°, en présence de potasse benzylique. Cette supposition n'a pas été confirmée par les faits. Au contraire, nous avons trouvé que ces aldéhydes manifestaient une très grande stabilité en présence des benzylates alcalins.

Le dosage préalable des aldéhydes utilisés ayant nécessité lui-même une étude préliminaire spéciale, nous en exposerons d'abord les détails, en prenant comme exemple l'aldéhyde α .pentylcinnamique. Puis, nous suivrons l'évolution de la réaction ; enfin, nous en discuterons les résultats.

Art. 1. — ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION

Si l'explication que nous avons donnée page 44 de l'action de la potasse benzylique sur l'œnanthol est exacte, il fallait

⁽¹⁾ J. VIARD, *Parfums de France*, 2 (1924), 103.

s'attendre dans le dosage de cet aldéhyde à une absorption de potasse double de celle que laissait prévoir l'équation de Cannizzaro. De fait, on a obtenu les taux de cannizzarisation suivants :

Temps de chauffe en minutes	Taux de cannizzarisation
5	42,1
10	84,0
30	172,7
60	193,9
120	199,7

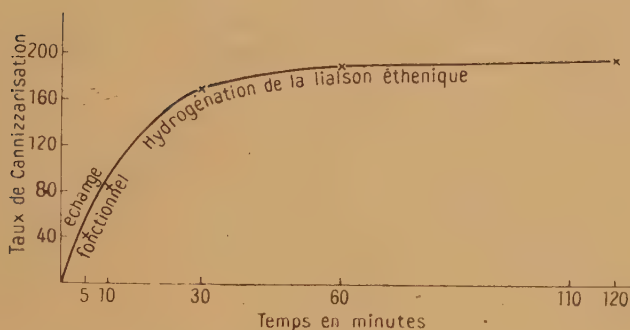


Fig. 5

Art. 2. — EVOLUTION DE LA RÉACTION

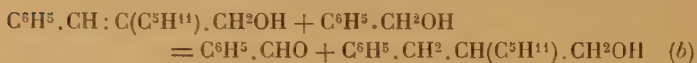
Il ne suffisait pas de doser, à intervalles déterminés, l'alcalinité restante, il fallait encore suivre l'évolution de l'aldéhyde soumis à la réaction :

a) Après 10 minutes de chauffage, l'analyse des produits formés indique que 11 o/o d'aldéhyde α .pentylcinnamique restent encore dans la solution et qu'il s'est formé 88 o/o d'alcool α .pentylcinnamique. La double liaison n'a pas encore été touchée, puisque cet alcool absorbe le brome. Si on en fait l'allophanate, on obtient d'emblée un produit très pur fondant à 160°, ce qui est le point de fusion de l'allophanate de l'alcool α .pentylcinnamique. La pente de la courbe nous

montre que l'échange fonctionnel s'est effectué très rapidement.

b) La pente de la courbe diminue notablement : une autre réaction se produit. Après 80 minutes de chauffage à 205° on isole un alcool saturé, c'est l'alcool α pentyldihydrocinnamique n'absorbant plus le brome ; son allophanate fond à 125°.

Nous interprétons cette hydrogénation en admettant qu'en plus d'échange fonctionnel il y a eu déshydrogénation de l'alcool benzylique au profit de la liaison éthénique, située en α, β ., de l'alcool α pentylcinnamique : d'où la formation deux fois trop grande d'acide benzoïque indiquée par les dosages ; c'est un cas tout à fait semblable à celui de l'œnanthylidène-œnanthol signalé au chapitre III, première partie : ainsi s'explique la similitude des courbes. Il y a donc eu, à première vue, échange fonctionnel (a), puis hydrogénation de la liaison éthénique (b), enfin cannizzarisation de l'aldéhyde provenant de la déshydrogénation de l'alcool benzylique (c) :

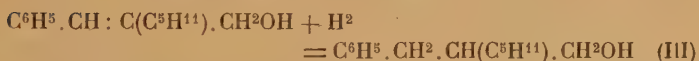
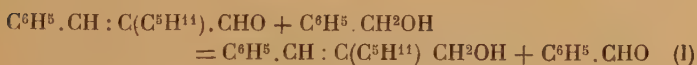


Art. 3. — INTERPRÉTATION DE LA RÉACTION

Selon les équations (a) et (b) la réduction d'une molécule d'aldéhyde α pentylcinnamique en alcool α pentyldihydrocinnamique requiert l'oxydation en aldéhyde benzoïque de deux molécules d'alcool benzylique. Ce qui reviendrait à dire, comme le suggère l'équation (b) elle-même, que l'alcool benzylique échange son hydrogène avec l'alcool α pentylcinnamique. Cependant, si, par cette équation, peuvent s'expliquer, d'une part, les taux de cannizzarisation voisins de

200 o/o, obtenus pour cet aldéhyde, d'autre part, la formation d'alcool α .pentylidihydrocinnamique, il n'en est pas moins vrai qu'on pourrait interpréter ces résultats d'une manière différente.

A. — Supposons, par exemple, l'échange fonctionnel terminé entre une molécule d'aldéhyde α .pentylcinnamique et une molécule d'alcool benzylique. L'aldéhyde benzoïque naissant peut passer à l'état d'acide, soit par oxydo-réduction (Cannizzaro), soit par oxydation complète accompagnée d'un dégagement d'hydrogène. Ce gaz se fixerait alors sur la liaison éthénique de l'alcool α .pentylcinnamique pour le transformer en dihydro. On aurait alors :

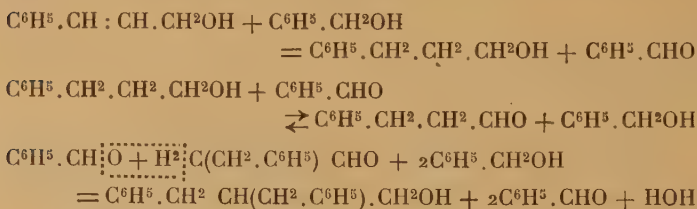


Qu'on s'explique donc la réduction totale de l'aldéhyde α .pentylcinnamique par les équations (a), (b) et (c) ou par les équations (I), (II) et (III) on arrive aux mêmes résultats quantitatifs à savoir : une quantité d'acide benzoïque formé double de celle que la réduction de la formation aldéhydique laissait prévoir. L'une ou l'autre explication pourrait donc être admise *a priori*. On pourrait, cependant, incliner à choisir celle que figurent les équations (I), (II) et (III), si on considère le fait que, dans la réduction de l'aldéhyde hydratropique, on a observé un léger dégagement d'hydrogène, dû à ce qu'une faible partie de l'aldéhyde benzoïque s'oxyde totalement selon l'équation (II) pendant que la plus grande partie subit la réaction de Cannizzaro. On pourrait donc dire qu'en présence, dans le milieu réactionnel, d'un accepteur d'hydrogène (ici, l'alcool α .pentylcinnamique) l'aldéhyde benzoïque s'oxyde quantitativement pour céder tout son hydrogène à l'accepteur présent. Tandis que les équations

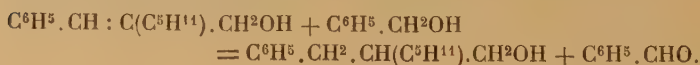
(a), (b) et (c) attribuaient l'hydrogénation à l'action unique de l'alcool benzylique, ici on suppose l'action de *deux* facteurs hydrogénants : l'alcool benzylique (réaction (1)) et l'aldéhyde benzoïque (11).

B. — Cette interprétation est loin d'être complète. Si, de fait, on peut admettre qu'une faible proportion d'aldéhyde benzoïque, en se déshydrogénant à la température d'ébullition du mélange, contribue à réduire la liaison éthénique des alcools α .alcoylcinnamiques, on ne peut pas toutefois attribuer la réduction complète à cette cause. Ce serait négliger délibérément toute une série de faits qui tendent à nous faire supposer que la réduction des liaisons éthéniques est principalement due au pouvoir réducteur de l'alcool benzylique et qu'il se fait, par conséquent, un véritable échange d'hydrogène entre ce dernier et l'alcool non saturé.

1° Ainsi, l'alcool cinnamique, traité par de la potasse benzylique à 205°, subit une véritable réduction et se transforme, dans la faible proportion de 10 0/0, en alcool dihydrocinnamique, tandis que le reste, par une série d'oxydations et de réductions qu'expriment les équations suivantes, fournit un nouvel alcool que nous avons dûment caractérisé : l'alcool dibenzyléthylique :



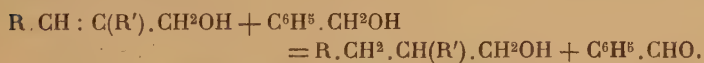
2° Remplaçons l'atome d'hydrogène, situé en α dans l'alcool cinnamique, par un radical alcoyle et cette fois la réduction s'opère à la simple température du bain-marie. Ainsi, l'alcool α .pentylcinnamique est réduit à 100° en dihydro :



3° On obtient le même résultat avec le pentyl.2.no-nène.2.ol.

Retenons de ces trois expériences, où il ne peut être question d'hydrogénation au moyen de l'aldéhyde benzoïque (nous partons d'un alcool et non d'un aldéhyde) que la réduction se fait par simple échange d'hydrogène entre les alcools eux-mêmes. En présence de la potasse, à des températures variant selon la structure des alcools éthéniques mis en œuvre, l'alcool benzylique cède son hydrogène aux liaisons éthéniques situées en α , β , de la fonction alcool. C'est une réduction qui se répète fidèlement, non seulement chaque fois que l'on traite un alcool éthénique α .alcoylé, mais aussi chaque fois que les aldéhydes mis en œuvre sont susceptibles de fournir, par aldolisation, crotonisation et réduction du groupe carbonyle, un alcool éthénique α .alcoylé.

Nous sommes donc justifiés, chaque fois que nous rencontrons cette réduction, de la représenter par l'équation suivante, où R et R' remplacent soit un radical aryle, soit un radical aliphatique :

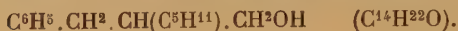


On aurait, dans la réaction de Cannizzaro, un échange d'hydrogène entre des molécules d'*aldéhyde* ; et dans celle de l'échange fonctionnel un échange d'hydrogène entre *alcool* et *aldéhyde*.

Ici enfin, et le fait est nouveau, c'est un échange d'hydrogène entre alcool et alcool qu'il nous faut admettre.

CHAPITRE II

ÉTUDE DU PENTYL.2.PHÉNYL.3.PROPANOL (ALCOOL α .PENTYL.DIHYDRO.CINNAMIQUE)



Cet alcool a été déjà obtenu, mélangé à des carbures, par hydrogénation catalytique sur palladium colloïdal par Bogert et Powell ⁽¹⁾ et sur nickel réduit par Michelet ⁽²⁾ qui accuse un rendement de 6 o/o par cette méthode.

Nos premiers résultats, dans la préparation de cet alcool, avaient été assez peu encourageants, le rendement n'atteignant que 40 o/o. Nous chauffions deux heures à 210° sur bain de sable, ce qui produisait des altérations et des résinifications. Il est bien préférable de procéder de la manière suivante. On mélange à froid 50 g. d'aldéhyde α .pentylcinnamique avec 300 g. d'alcool benzylique, on ajoute au mélange 20 g. de potasse en pastilles et on chauffe à 100°, durant 2 heures, tout en remuant la masse avec un agitateur mécanique. Puis on augmente, en 10 minutes, la température jusqu'à ébullition qu'on maintient durant 5 minutes environ. Par cette méthode nous avons obtenu 40 g. d'alcool brut α .pentylldihydrocinnamique, soit un rendement de 80 o/o. Le produit, régénéré de son allophanate (F. = 125°) est un liquide incolore :

(1) M. T. BOGERT et G. POWELL, *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931), 2754, donnent $E_d = 105^\circ\text{--}107^\circ$.

(2) R. MICHELET, *Thèse, Lyon* (1932), 118, donne :

$$E_{2,25} = 124^\circ; d_{15}^{20} = 0,9465; n_D^{21} = 1,5108.$$

$E_{13} = 162^{\circ}$; $d_4^{19} = 0,9431$; $n_D^{18} = 1,5039$; R_D . Trouvé : 64,67.

Calculé pour $C^{14}H^{22}O \cdot \sqrt[3]{3}$: 64,77.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 81,61; H, 10,66. Calculé pour $C^{14}H^{22}O$: C, 81,55; H, 10,68.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 9,50. Calculé pour $C^{14}H^{24}O^2N^2$: 9,59.

Nous avons préparé quelques esters et éthers-oxydes de l'alcool α .pentyldihydrocinnamique en suivant les méthodes exposées à propos des dérivés du pentyl.2.nonanol (Cf. pp. 37 à 39).

Art. 1. — ESTERS DE L'ALCOOL α .PENTYLDIHYDROCINNAMIQUE

§ 1. — Méthanoate ($C^{15}H^{22}O^2$).

$E_{16} = 168^{\circ}$; $d_4^{22} = 0,9643$; $n_D^{19,5} = 1,4910$; R_D . Trouvé : 70,15.

Calculé pour $C^{15}H^{22}O \cdot O < \sqrt[3]{3}$: 69,53.

Indice de saponification. — Trouvé : 232. Calculé pour $C^{15}H^{22}O^2 = 234$.

§ 2. — Ethanoate ($C^{16}H^{24}O^2$).

Constantes :

$E_{15} = 173$; $d_4^{23,4} = 0,9495$; $n_D^{23} = 1,4850$; R_D . Trouvé : 74,83.

Calculé pour $C^{16}H^{24}O \cdot O < \sqrt[3]{3}$: 74,15.

Indice de saponification. — Trouvé : 225. Calculé pour $C^{16}H^{24}O^2$: 226.

§ 3. — Propanoate ($C^{17}H^{26}O^2$).

Constantes :

$E_{20} = 182^{\circ}$ - 184° ; $d_4^{18} = 0,9493$; $n_D^{18} = 1,4852$; R_D . Trouvé :

79,13. Calculé pour $C^{17}H^{26}O \cdot O < \sqrt[3]{3}$: 78,76.

Indice de saponification. — Trouvé : 212. Calculé pour $C^{17}H^{26}O^2$: 213.

§ 4. — *Méthyl-propanoate* ($C^{18}H^{28}O^2$).

Constantes :

$E_{17} = 1820.1830$; $d_4^{22} = 0,9362$; $n_D^{22,5} = 1,4805$; R_D . Trouvé :

83,82. Calculé pour $C^{18}H^{28}O : O < \sqrt[3]{3} : 83,34$.

Indice de saponification. — Trouvé : 202. Calculé pour $C^{18}H^{28}O^2 : 203$.

Art. 2. — ETHERS-OXYDES

DE L'ALCOOL α .PENTYLDIHYDROGINNAMIQUE

§ 1. — *Méthoxy.1.pentyl.2.phényl.3.propane*
($C^{15}H^{24}O$).

Constantes :

$E_{17} = 1460.1470$; $d_4^{18,5} = 0,9009$; $n_D^{16} = 1,4875$; R_D . Trouvé :

70,20. Calculé pour $C^{15}H^{24}O < \sqrt[3]{3} : 69,40$.

Dosage par Zeisel. — Subst. 0 g. 2080. Trouvé NO^3Ag N/10 : 9,40. Calculé pour $C^{15}H^{24}O : 9,45$.

§ 2. — *Ethoxy.1.pentyl.2.phényl.3 propane*
($C^{16}H^{26}O$).

Constantes :

$E_{17} = 1520$; $d_4^{17} = 0,8971$; $n_D^{18} = 1,4845$; R_D . Trouvé : 74,74.

Calculé pour $C^{16}H^{26}O < \sqrt[3]{3} : 74,01$.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 81,98; H, 11,20. Calculé pour $C^{16}H^{26}O$: C, 82,05; H, 11,11.

§ 3. — *Méthoéthyl.oxyl.1.pentyl.2.phényl.3.propane*
($C^{17}H^{28}O$).

Constantes :

$E_{17} = 1560$; $d_4^{21} = 0,8934$; $n_D^{21} = 1,4845$; R_D . Trouvé : 79,49.

Calculé pour $C^{17}H^{28}O < \sqrt[3]{3} : 78,63$.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 82,02; H, 11,56. Calculé pour $C^{17}H^{28}O$: C, 82,26; H, 11,29.

§ 4. — *Butoxy.1.pentyl.2.phényl.3.propane*
(C¹⁸H³⁰O).

Constantes :

E₁₉ = 178°; $d_4^{25} = 0,8877$; $n_D^{22,5} = 1,4795$; R_D. Trouvé : 83,55.

Calculé pour C¹⁸H³⁰O $\sqrt[3]{3} = 82,78$.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 82,01; H, 11,50. Calculé pour C¹⁸H³⁰O : C, 82,44; H, 11,45.

Art. 3. — HYDROGÉNATION A HAUTE PRESSION
SUR NICKEL

Dans la transformation des aldéhydes α .alcoylcinnamiques en alcools α .alcoyldihydrocinnamiques, on obtient toujours une quantité importante de carbures saturés, témoin les travaux de Bogert et Powell ⁽¹⁾ qui, hydrogénant sur palladium colloïdal, à la pression de 5 atm., les aldéhydes α .éthyl et α .pentyl-cinnamiques, ont obtenu des mélanges d'alcools, d'aldéhydes saturés et de carbures. Michelet ⁽²⁾, en chauffant entre 230° et 240°, sous pression réduite, ou entre 200° et 210° sous pression ordinaire, obtient, dans l'hydrogénation de l'aldéhyde α .pentylcinnamique, de fortes proportions de carbures saturés. Nos résultats diffèrent entièrement de ceux de ces auteurs.

Nous ne décrivons pas ici l'appareillage de tout premier ordre dans lequel les essais ont été effectués par notre maître M. le professeur L. Palfray : on en trouvera les détails dans ses nombreuses publications. Nous nous contenterons ici de présenter le résultat de nos analyses faites sur le produit brut.

Les essais ont été effectués à diverses températures et à une pression initiale de 150 kg.

⁽¹⁾ M. T. BOGERT et G. POWELL, *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931), 2747.

⁽²⁾ R. MICHELET, *Thèse, Lyon* (1932), 89.

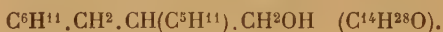
§ 1. — *Hydrogénation à 90°.*

Un premier essai a été fait sur une molécule-gramme d'aldéhyde, à une température maintenue à 90° pendant deux heures. Le dosage à l'hydroxylamine nous a montré que le produit brut contenait 90 o/o d'aldéhyde (α .pentyl.dihydrocinnamique); purifié par distillation sur acide borique, il possède les constantes suivantes :

$$E_{18} = 154^0\text{--}155^0; d_4^{20} = 0,9596.$$

§ 2. — *Hydrogénation à 230°.*

Si on reprend le même produit en chauffant cette fois à 230°, on obtient un résultat assez inattendu : 25 o/o de carbure et 75 o/o d'un alcool qui s'est révélé être l'*hexahydro. phényl.3.pentyl.2.propanol* de formule :



Son allophanate fond à 108°.

$E_{18} = 158^0; d_4^{19} = 0,8969; n_D^{16} = 1,4730; R_D$. Trouvé : 66,35.
Calculé pour : $C^{14}H^{28}O = 66,18$.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 78,92 ; H, 12,92. Calculé pour $C^{14}H^{28}O$: C, 79,25 ; H, 13,21.

§ 3. — *Hydrogénation à 130°.*

Pour éviter l'hydrogénation du noyau, on a abaissé la température à 130°, tout en maintenant la pression à 150 kg. On a obtenu un produit qui s'est montré être un mélange d'alcool (75 o/o) et de carbure (25 o/o). Les constantes de l'alcool étaient intermédiaires entre celles de l'alcool à noyau benzénique et celles de l'alcool à noyau cyclohexanique, preuve que nous avons eu un commencement d'hydrogénation du

noyau. On peut donc, en réglant la température, obtenir comme produit principal, soit l'aldéhyde à chaîne saturée, soit l'alcool saturé à noyau benzénique, soit l'alcool saturé à noyau cyclanique, soit même le carbure saturé qui résulte de la déshydratation de l'alcool. L'étude de cette réaction sera complétée ultérieurement.

CHAPITRE III

ACTION DE LA POTASSE BENZYLIQUE SUR LES HOMOLOGUES DE L'ALDÉHYDE α .PENTYLCINNAMIQUE

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que l'action de la potasse benzylique sur l'aldéhyde α .pentylcinnamique réduisait non seulement la fonction aldéhydique mais encore la liaison éthénique. Dans ce chapitre, nous étendrons nos résultats aux aldéhydes α .éthyl, butyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, décyl et nonène.2_g.yl.2.cinnamiques. Nous montrons que, dans chaque cas, notre méthode fournit, avec de très bons rendements, les alcools dihydro correspondants. Certains de ces alcools (α .éthyl et α .pentyl) ont déjà été préparés par hydrogénation catalytique ; mais il se forme alors, à côté des alcools, des carbures saturés ; ce qui diminue considérablement le rendement. Notre méthode n'a point cet inconvénient. De plus, nous avons fait l'allophanate de tous ces alcools, et ce n'est qu'après régénération, à partir de ces dérivés cristallisés, que nous en avons pris les constantes.

Art. 1. — ETHYL.2.PHÉNYL.3.PROPANOL
(ALCOOL α .ÉTHYLDIHYDROCINNAMIQUE).
 $C^6H^5.CH^2.CH(C^2H^5).CH^2OH.$ ($C^{11}H^{16}O$).

Après avoir fraîchement distillé l'aldéhyde α .éthylcinnamique, nous avons traité une prise d'essai de 20 g. de cet aldéhyde par 200 g. d'alcool benzylique avec 20 g. de potasse. Nous avons chauffé durant deux heures et avons

obtenu 15 g. d'alcool α .éthyl.dihydro.cinnamique, soit un rendement de 75 o/o. Le corps brut distillé n'est pas complètement pur, puisqu'il absorbe lentement de petites quantités de brome. Nous l'avons purifié sous forme d'allophanate F. = 135°.

$E_{15} = 134^{\circ}\text{--}135^{\circ}$; $d_4^{18} = 0,9783$; $n_D^{16} = 1,5180$; R_D . Trouvé : 50,74.

Calculé pour $C^{14}H^{16}O$ $\sqrt[3]{3} : 50,92$.

Brown dit que cet alcool distille à 134°-135° sous 13 mm. ⁽¹⁾. Guerbet ⁽²⁾ a obtenu cet alcool ($d_0^{20} = 0,9780$) par action du benzylate de sodium sur l'alcool butylique. Bogert et Powell ⁽³⁾ l'ont préparé par hydrogénation catalytique sur palladium colloïdal, d'après Skita ⁽⁴⁾, de l'aldéhyde correspondant. R. Michelet ⁽⁵⁾ l'obtint par hydrogénation de l'aldéhyde sur nickel réduit, avec des rendements variant de 15 à 35 o/o : $E_{2,75} = 102^{\circ}\text{--}103^{\circ}$; $d_4^{13,5} = 0,9725$.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 80,42; H, 9,82. Calculé pour $C^{14}H^{16}O$: C, 80,49; H, 9,76.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 11,18. Calculé pour $C^{13}H^{18}N^2O^3 = 11,20$.

Art. 2. — BUTYL.2.PHÉNYL.3 PROPANOL

(ALCOOL α .BUTYLDIHYDROCINNAMIQUE).

$C^6H^5.CH^2CH(C^4H^9).CH^2OH$. ($C^{13}H^{20}O$).

Cet alcool s'obtient avec un excellent rendement (80 o/o). Il importe cependant de ne pas hésiter à chauffer le mélange à ébullition durant deux heures. Autrement, après une heure de chauffage, on obtient, comme ce fut notre cas, un mélange de deux alcools, l'un non saturé et l'autre saturé. Allophanate F. = 144°.

⁽¹⁾ J. V. BROWN, *Ann. Chem.*, 50 (1926), 451.

⁽²⁾ M. GUERBET, *Bull. Soc. Chim.*, 3 (1908), 942.

⁽³⁾ M. T. BOGERT et G. POWELL, *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931), 2747.

⁽⁴⁾ A. SKITA, *Ber. d. Chem. Gesells*, 48 (1915), 1685.

⁽⁵⁾ R. MICHELET, *Loc. cit.*, 112.

$E_{15} = 155^{\circ}$; $d_4^{18} = 0,9581$; $n_D^{20} = 1,5138$; R_D . Trouvé : 60,31.

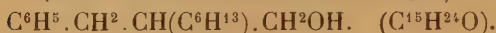
Calculé pour $C^{13}H^{20}O \cdot \sqrt[3]{3}$: 60,16.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 81,08; H, 10,50. Calculé pour $C^{13}H^{20}O$: C, 81,25; H, 10,42.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 10,03. Calculé pour $C^{15}H^{22}N^2O^3$: 10,07.

Art. 3. — HEXYL.2 PHÉNYL.3.PROPANOL

(ALCOOL α .HEXYLDIHYDROCINNAMIQUE).



Cet alcool se prépare à partir de l'aldéhyde correspondant avec un rendement de 70 o/o. Purifié par cristallisation de son allophanate ($F. = 124^{\circ}$) il a les constantes suivantes :

$E_{15} = 175^{\circ} \cdot 176^{\circ}$; $d_4^{24} = 0,9328$; $n_D^{21} = 1,5025$; R_D . Trouvé : 69,53.

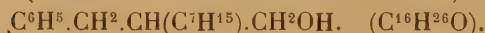
Calculé pour : $C^{15}H^{24}O \sqrt[3]{3}$: 69,40.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 81,41; H, 10,92. Calculé pour $C^{15}H^{24}O$: C 81,82; H, 10 91.

Allophanate. — Dosage de l'azote. N o/o. Trouvé : 9,11. Calculé pour $C^{17}H^{28}O^3N^2$: 9,15.

Art. 4. — HEPTYL.2.PHÉNYL.3.PROPANOL .

(ALCOOL. α .HEPTYLDIHYDROCINNAMIQUE).



C'est l'aldéhyde correspondant qui, de toute la série, nous a fourni les moins bons rendements. Parti de 20 g., nous avons obtenu seulement 7 g. d'alcool brut. Nous en avons formé l'allophanate ($F. = 128^{\circ}$); par saponification nous avons régénéré l'alcool pur :

$E_{15} = 187^{\circ}$; $d_4^{22} = 0,9199$; $n_D^{19} = 1,4950$; R_D . Trouvé : 74,16.

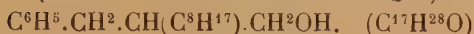
Calculé pour $C^{16}H^{26}O \cdot \sqrt[3]{3}$: 74,01.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 82,13; H, 11,40. Calculé pour $C^{16}H^{26}O$. : C, 82,05; H, 11,11.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 8,73. Calculé pour $C^{18}H^{28}O^3N^2$: 8,75.

Art. 5. — OCTYL.2.PHÉNYL.3.PROPANOL

(ALCOOL α . OCTYLDIHYDROCINNAMIQUE).



Cet alcool s'obtient avec un rendement de 65 o/o. Son allophanate fond à 117°.

$$E_{15} = 200-201^0; d_4^{17} = 0,9203; n_D^{16,5} = 1,4961; R_D. \text{ Trouvé : } 78,72.$$

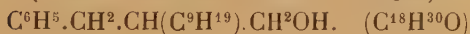
Calculé pour $C^{17}H^{28}O$. $\left| 3 : 78,63. \right.$

Analyse. — Trouvé o/o : C, 82,25; H, 11,43. Calculé pour $C^{17}H^{28}O$. : C, 82,26; H, 11,29.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 8,30. Calculé pour $C^{19}H^{30}N^2O^3$: 8,38.

Art. 6. — NONYL.2.PHÉNYL.3.PROPANOL

(ALCOOL α , NONYLDIHYDROCINNAMIQUE).



Nous avons obtenu 13 g. d'alcool à partir de 20 g. d'aldéhyde, soit un rendement de 67 o/o. L'allopphanate fond à 97°.

$$E_{14} = 207-208^0; d_4^{18} = 0,9099; n_D^{14,2} = 1,4910; R_D. \text{ Trouvé : } 83,07.$$

Calculé pour $C^{18}H^{30}O$. $\overline{3} : 83,25$.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 82,17; H, 11,51. Calculé pour $C^{18}H^{30}O$. : C, 82,44; H, 11,45.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 8,03. Calculé pour $C^{20}H^{32}N^2O^3$: 8,05.

Art. 7. — NONÈNE. 2₈.YL. 2.PHÉNYL. 3.PROPANOL

(ALCOOL α .NONÈNE.2₈YL.DIHYDROCINNAMIQUE).



L'aldéhyde de départ, possédant deux doubles liaisons qui diffèrent par leur position relativement au groupe carbonyle, présentait un intérêt tout spécial. Nous nous sommes donc

efforcé d'obtenir ici une réaction complète et nous avons chauffé 20 g. d'aldéhyde à l'ébullition durant trois heures avec 250 g. d'alcool benzylique 2 N. Nous avons distillé 12 g. d'alcool brut, soit un rendement de 60 o/o. Cet alcool absorbe rapidement le brome, preuve que la double liaison de la chaîne secondaire n'a pas été saturée. Nous l'avons régénéré de son allophanate ($F. = 109^{\circ}$).

$E_{15} = 211^{\circ}$; $d_4^{16,5} = 0,9255$; $n_D^{16,5} = 1,5012$; R_D . Trouvé : 82,79.

Calculé pour $C^{18}H^{28}O \cdot \frac{1}{4}$: 82,78.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 82,49; H, 10,89. Calculé pour $C^{18}H^{28}O$: C, 83,08; H, 10,77.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 8,05. Calculé pour $C^{20}H^{30}O^3N^2$: 8,09.

Art. 8. — DÉCYL. 2. PHÉNYL. 3. PROPANOL

(ALCOOL α . DÉCYLDIHYDROCINNAMIQUE).

$C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot CH(C^{10}H^{29}) \cdot CH^2OH$. ($C^{19}H^{32}O$)

Cet alcool a été préparé avec un rendement de 70 o/o. L'allophanate fond à 109° .

$E_{15} = 221^{\circ}-222^{\circ}$; $d_4^{15} = 0,9146$; $n_D^{15} = 1,4945$; R_D . Trouvé : 87,91.

Calculé pour $C^{19}H^{32}O \cdot \frac{1}{3}$: 87,87.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 82,46; H, 11,76. Calculé pour $C^{19}H^{32}O$: C, 82,61; H, 11,59.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 7,69. Calculé pour $C^{21}H^{34}O^3N^2$: 7,73.

CHAPITRE IV

ACTION DE LA SOUDE BENZYLIQUE A 100° SUR LES ALDÉHYDES α .ALCOYLCINNAMIQUES

Jusqu'ici tous nos essais ont été effectués à la température d'ébullition de la potasse benzylique. Nous avons remarqué que, dans ces conditions, on obtient, en partant des aldéhydes α .alcoylcinnamiques, les alcools dihydro correspondants. Ne pourrait-on pas, par hydrogénation sélective, donc modérée, s'arrêter à l'alcool éthénique?

Dans cette vue, nous avons, au cours d'un premier essai effectué sur l'aldéhyde α .pentylcinnamique, abaissé la température à 100°. Mais le produit isolé, après douze heures de chauffage, consistait principalement en alcool α .pentyl-dihydrocinnamique. Un dosage de ce même aldéhyde, effectué après douze heures de traitement à 100°, donnait un taux de cannizzarisation de 188 o/o. On peut donc conclure que, même à cette température, la potasse benzylique garde sa propriété hydrogénante vis-à-vis des liaisons éthéniques situées en α,β .

Tout autre est l'action de la soude benzylique : aussi réductrice que la potasse vis-à-vis des liaisons α,β .éthéniques à la température de 205°, elle manifeste à 100° une action sélective. A la température du bain-marie, elle ne réduit que la fonction carbonyle et laisse intacte la liaison éthénique. L'indice de cannizarisation est sensiblement égal à 100 o/o après douze heures de chauffage et on obtient les alcools α .alcoylcinnamiques correspondant aux aldéhydes mis en œuvre. C'est ce que les faits exposés dans ce chapitre vont essayer de montrer.

**Art. 1. — MÉTHODE GÉNÉRALE DE PRÉPARATION
DES ALCOOLS α .ALCOYLCINNAMIQUES**

Voici les détails de préparation qui nous ont donné les meilleurs rendements.

Dans un ballon en pyrex à long col, on verse 1/10 de molécule-gramme d'aldéhyde; on y ajoute 200 g. d'alcool benzylique, puis 14 g. environ de soude en pastilles. On doit toujours ajouter une quantité de soude environ deux fois plus grande que celle prévue par l'équation de Cannizzaro; il faut, de plus, tenir compte de l'eau contenue dans la soude employée. On agite alors le tout mécaniquement et on chauffe au bain-marie. La soude, se dissolvant à mesure que la réaction avance et disparaissant sous forme de benzoate de sodium, l'aldéhyde ne se trouve ainsi jamais dans un milieu fortement alcalin; par suite, il ne se résinifie que très légèrement. Il faut chauffer généralement douze heures et maintenir une agitation vigoureuse. Après quoi, on traite par l'eau la bouillie obtenue, épuise à l'éther, sèche et sépare, par distillation, l'alcool benzylique de l'alcool α .alcoylcinnamique obtenu.

Tous ces alcools se préparent avec des rendements variant de 80 à 92 o/o. Ils possèdent la même odeur que l'aldéhyde de départ, mais très atténuée. Ils sont complètement incolores.

Art. 2. — ETHYL. 2. PHÉNYL. 3 PROPÉROL

(ALCOOL α .ÉTHYLCINNAMIQUE).



Cet alcool se prépare avec un rendement de 90 o/o, tandis que Bogert et Powell (¹), utilisant la méthode de Meerwein

(¹) M. T. BOGERT et G. POWELL, *J. Am. Chem. Soc.*, **53** (1931), 1608. $E_b = 131^\circ\text{--}132^\circ$; phényluréthane F. = 63° ; nitrobenzoate F. = $110^\circ\text{--}111^\circ$.

et Schmidt ⁽¹⁾ accusent un rendement de 73 o/o. Michelet ⁽²⁾ qui a suivi les indications de ces auteurs, obtient de son côté un rendement de 27,8 o/o.

$E_{15} = 134^{\circ}$; $d_4^{21} = 1,0039$; $n_D^{20} = 1,5420$; R_D . Trouvé : 50,79.
Calculé pour $C^{11}H^{14}O \cdot \frac{1}{4}$: 50,45.

L'allophanate fond à 147° ⁽³⁾.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 81,77 : H, 8,73. Calculé pour $C^{11}H^{14}O$: C, 81,48; H, 8,64.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 11,24. Calculé pour $C^{13}H^{16}O^3N^2$: 11,29.

Art. 3. — BUTYL. 2. PHÉNYL. 2. PROPÉNOL

(ALCOOL α . BUTYLCINNAMIQUE)



Allophanate F. = 155° .

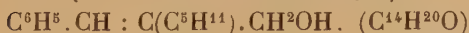
$E_{15} = 155^{\circ}$; $d_4^{21} = 0,9628$; $n_D^{22} = 1,5230$; R_D . Trouvé : 60,32.
Calculé pour $C^{13}H^{18}O \cdot \frac{1}{4}$: 59,7.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 82,10 : H, 9,96. Calculé pour $C^{13}H^{18}O$: C, 82,11; H, 9,47.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 10,03. Calculé pour $C^{15}H^{18}O^3N^2$: 10,14.

Art. 4. — PENTYL. 2. PHÉNYL. 3. PROPÉNOL

(ALCOOL α . PENTYLCINNAMIQUE).



Bogert et Powell ⁽⁴⁾ ont aussi préparé ces alcools par la méthode de Meerwein et Schmidt avec un rendement de

⁽¹⁾ H. MEERWEIN et R. SCHMIDT, *Ann. Chem.*, 444 (1935), 221.

⁽²⁾ R. MICHELET, *Thèse Lyon* (1932), 125. $d_4^{18} = 1,008$; $n_D^{18} = 1,5728$.

⁽³⁾ Malgré nos soins nous n'avons pu mettre en évidence la présence de deux allophanates, l'un de structure *cis* et l'autre de structure *trans*. Les aldéhydes de départ n'avaient probablement qu'une seule de ces structures possibles, ou bien l'action du benzylate provoquerait une isomérisation.

⁽⁴⁾ M. T. BOGERT et G. POWELL, *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931), 1508; phényluréthane F. = 61° - 62° .

50 o/o. Nous avons obtenu, par notre méthode, un rendement de 92 o/o. Allophanate F. = 160°.

$$E_{12} = 162^{\circ}; d_4^{19} = 0,9549; n_D^{17,5} = 1,5249; R_D. \text{ Trouvé : } 65,38.$$

Calculé pour $C^{14}H^{20}O \cdot \sqrt[4]{4}$: 64,31.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 82,08; H, 9,88. Calculé pour $C^{14}H^{20}O$: C, 82,35; H, 9,80.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 9,43. Calculé pour $C^{16}H^{22}O^3N^2$: 9,66.

Art. 5. — HEXYL. 2. PHÉNYL. 3. PROPÉNOL

(ALCOOL α . HEXYLCINNAMIQUE).



Allophanate F. = 142°.

$$E_{13} = 176^{\circ}; d_4^{22} = 0,9335; n_D^{22} = 1,5095; R_D. \text{ Trouvé : } 69,79.$$

Calculé pour $C^{15}H^{22}O \cdot \sqrt[4]{4}$: 68,92.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 82,29; H, 9,95. Calculé pour $C^{15}H^{22}O$: C, 82,57; H, 10,09.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 9,16. Calculé pour $C^{17}H^{24}O^3N^2$: 9,21.

Art. 6. — HEPTYL. 2. PHÉNYL. 3. PROPÉNOL

(ALCOOL α . HEPTYLCINNAMIQUE).



L'allophanate fond à 139°.

$$E_{15} = 186^{\circ}; d_4^{23} = 0,9315; n_D^{20} = 1,5090; R_D. \text{ Trouvé : } 74,54.$$

Calculé pour $C^{16}H^{24}O \cdot \sqrt[4]{4}$: 73,53.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 82,48; H, 10,56. Calculé pour $C^{16}H^{24}O$: C, 82,76; H, 10,34.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 8,71. Calculé pour $C^{18}H^{26}O^3N^2$: 8,81.

Art. 7. — OCTYL. 2. PHÉNYL. 3. PROPÉROL
(ALCOOL α . OCTYLCINNAMIQUE).



Allophanate F. = 138°.

$E_{18} = 1980$; $d_4^{23} = 0,9265$; $n_D^{21} = 1,5071$; R_D . Trouvé : 78,90.

Calculé pour $C^{17}H^{26}O \cdot \overline{4}$: 78,16.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 82,82; H, 10,74. Calculé pour $C^{17}H^{26}O$: C, 82,93; H, 10,57.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 8,48. Calculé pour $C^{19}H^{28}O^3N^2$: 8,43.

Art. 8. — NONYL. 2. PHÉNYL. 3. PROPÉROL
(ALCOOL α . NONYLCINNAMIQUE).



L'allophanate de cet alcool fond à 136°.

$E_{17} = 2120$; $d_4^{22} = 0,9199$; $n_D^{23} = 1,5017$; R_D . Trouvé : 83,45.

Calculé pour $C^{18}H^{28}O \cdot \overline{4}$: 82,79.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 82,49; H, 10,79. Calculé pour $C^{18}H^{28}O$: C, 83,08; H, 10,77.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 8,09. Calculé pour $C^{20}H^{30}O^3N^2$: 8,10.

Art. 9. — NONÈNE. 2⁸. YL 2. PHÉNYL. 3. PROPÉROL
(ALCOOL NONÈNE. 8. YL. 2. CINNAMIQUE).



L'aldéhyde de départ possède deux doubles liaisons, l'une dans la chaîne alcoylée, en position 8, l'autre dans la chaîne portant le groupe carbonyle en position 2. Il était donc particulièrement intéressant d'étudier l'action de la soude benzylque sur cet aldéhyde. L'alcool obtenu, régénéré de son allophanate (F. = 127°), se distingue, par ses constantes, des

alcools nonène.2₈.yl.2.dihydrocinnamique et nonyl.2.dihydrocinnamique : ces derniers ont la même structure, le même nombre d'atomes de carbone, mais l'un a une molécule et l'autre deux molécules d'hydrogène en plus. L'analyse élémentaire illustre ce fait.

$$E_{17} = 212^{\circ}; d_4^{21,5} = 0,9270; n_D^{23} = 1,5082; R_D. \text{ Trouvé : } 83,01.$$

Calculé pour $C^{18}H^{26}O \cdot \overline{4}$: 82,32.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 83,31; H, 10,16. Calculé pour $C^{18}H^{26}O$: C, 83,72; H, 10,08 : alors que dans les autres cas, mentionnés plus haut, on a respectivement : H, 10,79 et 11,50.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 8,08. Calculé pour $C^{20}H^{28}O^3N^2$: 8,14.

Art. 10. — DÉCYL.2.PHÉNYL.3.PROPÉNOL

(ALCOOL α .DÉCYLCINNAMIQUE).



Cet alcool est un solide très soluble dans l'alcool à 95°, l'éther et l'éther de pétrole. Son allophanate fond à 137°.

$$E_{15} = 221^{\circ}; F. = 42^{\circ}.$$

Analyse. — Trouvé o/o : C, 83,25; H, 10,82. Calculé pour $C^{19}H^{30}O$: C, 83,21; H, 10,95.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 7,72. Calculé pour $C^{21}H^{32}O^3N^2$: 7,78.

TROISIÈME PARTIE

Les cétones se prêtent à des rapprochements si nombreux avec les aldéhydes que notre travail eût été incomplet si nous n'avions étendu notre méthode à cette nouvelle fonction. Nous n'avons voulu ici que fixer les grandes lignes de cette étude dont l'ampleur, déjà manifeste, nécessitera un travail ultérieur.

Dans un premier chapitre, nous donnons à propos de l'acétophénone un essai d'interprétation de l'action de la potasse benzylique sur les cétones. Dans un second chapitre, nous illustrons notre interprétation en étudiant l'action de la potasse benzylique sur différents autres types de cétones.

CHAPITRE PREMIER

ACTION DE LA POTASSE BENZYLIQUE SUR L'ACÉTOPHÉNONE

Art. 1. — CINÉTIQUE DE LA RÉACTION

Temps de chauffe en minutes	Taux de cannizzarisation
5	22,8
10	32,4
20	45,3
60	84,7
120	85,3

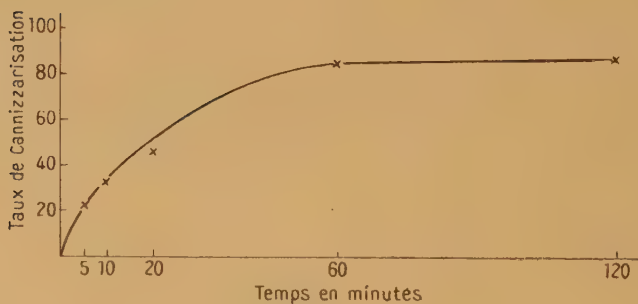


Fig. 6.

Art. 2. — ÉTUDE DES PRODUITS OBTENUS

Nous avons traité 50 g. d'acétophénone. Un chauffage de deux heures à ébullition n'est pas excessif si on veut que les alcools formés soient exempts de cétone. Voici le bilan de la distillation : un premier palier ($E_{45} = 194^{\circ}\text{-}198^{\circ}$) nous a

fourni 38 g. de produit; un second ($E_{15} = 200^{\circ}\text{--}202^{\circ}$) nous en a fourni 3 g. et un troisième ($E_{15} = 249^{\circ}\text{--}255^{\circ}$) 10 g.

§ 1. — *Premier palier : diphényl.1,3.propanol.1*
 $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CHOH}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{C}^6\text{H}^5.$ ($\text{C}^{15}\text{H}^{16}\text{O}$).

En fractionnant à nouveau avec soin, on isole un produit distillant à $194^{\circ}\text{--}195^{\circ}$ sous 15 mm. C'est un alcool qui nous fournit un allophanate ($F. = 99^{\circ}$). L'oxydation chromique fournit une cétone qu'on identifie avec la benzyl-acétophénone ($F. = 72^{\circ}$). L'oxime de cette cétone fond à 82° . Ces résultats sont en complet accord avec ceux de Perkin et Stenhouse (1). Voici les constantes de cet alcool, régénéré de son allophanate :

$E_{15} = 194^{\circ}$; $d_4^{21} = 1,0596$; $n_D^{19,5} = 1,5742$; R_D . Trouvé : 66,04.

Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{16}\text{O} \cdot \sqrt{6}$: 65,80.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 84,74; H, 7,65. Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{16}\text{O}$: C, 84,91; H, 7,55.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 9,38. Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{O}^2\text{N}^2$: 9,40.

§ 2. — *Second palier : méthyl.3.diphényl.1,3.propanol.1*
 $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CHOH}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.(\text{CH}^3).\text{C}^6\text{H}^5.$ ($\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}$).

Il est difficile d'isoler cet alcool à l'état pur par distillation fractionnée, car son point d'ébullition est très proche de celui de l'alcool précédent. De plus, il ne se forme qu'en très faible proportion. Nous l'avons cependant identifié par fusion mélangée de son allophanate ($F. = 148^{\circ}$) avec celui du méthyl.3.diphényl.1,3.propanol, préparé par action de la potasse sur l'alcool phényléthylique secondaire suivant la méthode de Guerbet (2). En outre l'oxydation chromique

(1) W. PERKIN et J. STENHOUSE. *J. Chem. Soc.*, 59 (1891), 1007.

(2) M. GUERBET, *Bull. Soc. Chim.*, 7 (1910), 208 et 639.

conduit à la cétone correspondante ($F. = 74^{\circ}$) bien connue dans la littérature.

$E_{15} = 2020$; $d_4^{26} = 1,0502$; $n_D^{20} = 1,5652$; R_D . Trouvé : 70,12.

Calculé pour $C^{16}H^{18}O$: $\overline{6}$: 70,42.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 84,73; H, 8,20. Calculé pour $C^{16}H^{18}O$: C, 84,96; H, 7,96.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 8,95. Calculé pour $C^{18}H^{20}O^3N^2$: 8,97.

§ 3. — *Troisième palier : phényl.1 dibenzyl.2,2.éthanol :*
 $C^6H^5 \cdot CHOH \cdot CH(CH^2 \cdot C^6H^5)^2$. ($C^{22}H^{22}O$).

On obtient, par distillation répétée du produit brut, un liquide ⁽¹⁾ passant sous 15 mm. entre 253° et 255° . C'est un alcool puisqu'il fournit un allophanate, lequel, cristallisé dans le benzène, fond à 140° . Par oxydation chromique, on obtient la dibenzyl.acétophénone ($F. = 78^{\circ}$) déjà préparée. Ce dernier résultat fixe la structure de l'alcool.

$E_{15} = 2540-2550$; $d_4^{22} = 1,0782$; $n_D^{20,5} = 1,5914$; R_D . Trouvé : 94,63. Calculé pour $C^{22}H^{22}O$: $\overline{9}$: 94,50.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 86,95; H, 7,33. Calculé pour $C^{22}H^{22}O$: C, 87,42; H, 7,28.

Allophanate. — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 7,19. Calculé pour $C^{24}H^{24}O^3N^2$: 7,25.

Art. 3. — ESSAI D'INTERPRÉTATION

§ 1. — *Formation du méthyl.3.diphényl.1,3.propanol.*

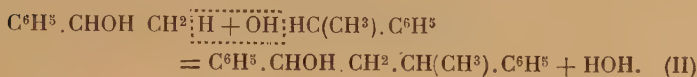
L'acétophénone subit l'échange fonctionnel :



L'alcool phényléthylique secondaire se condense sur lui-

⁽¹⁾ M. TIFFENEAU et Mlle J. LEVY, *Bull. Soc. Chim.* [4], 39 (1926), 270. $E_{30} = 230^{\circ}-240^{\circ}$.

même, selon la réaction de Guerbet, pour aboutir au méthyl.3 diphényl.1,3.propanol :

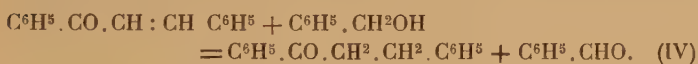


§ 2. — Formation du diphényl.1,3.propanol.

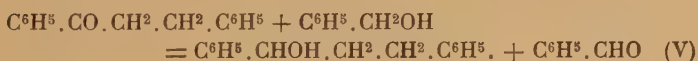
L'aldéhyde benzoïque, formé d'après (I), se condense sur l'acétophénone pour donner la benzylidène.acétophénone :



La benzylidène.acétophénone est ensuite réduite en benzylacétophénone :

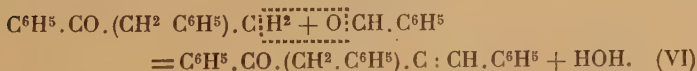


Enfin, il se fait un échange fonctionnel entre la benzylacétophénone et l'alcool benzylique et on aboutit ainsi au diphényl.1,3.propanol :

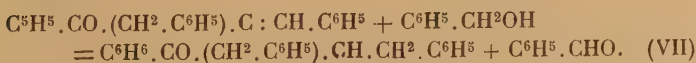


§ 3. — Formation du phényl.1.diphényl.2,2.éthanol.

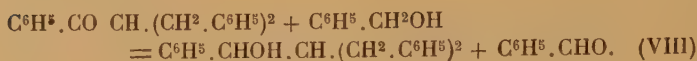
Au lieu de subir directement l'échange fonctionnel, la benzylacétophénone formée en (IV) peut se condenser sur une molécule d'aldéhyde benzoïque :



Par réduction de la double liaison on obtient la dibenzylacétophénone :



Enfin l'échange fonctionnel conduit au phényl.1 dibenzyl.2,2.éthanol :



§ 4. — Formation d'acide benzoïque.

Tout l'aldéhyde benzoïque qui ne s'est pas condensé, subit le Cannizzaro :



Le schéma suivant illustre la dépendance mutuelle des diverses réactions :

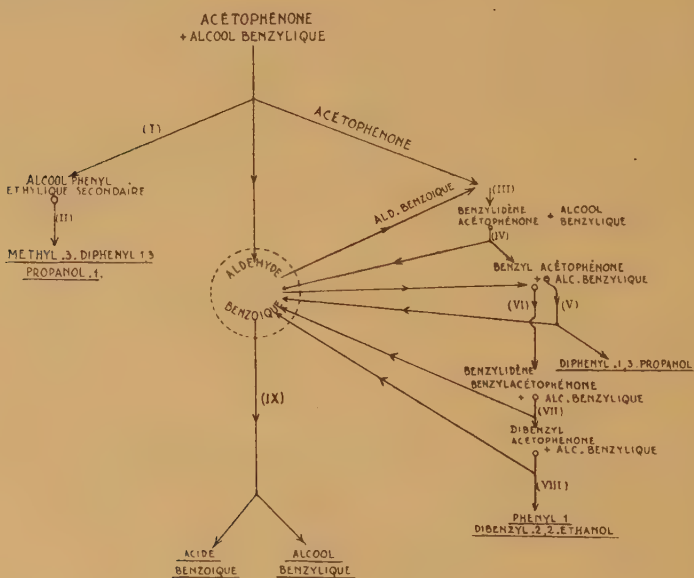


Fig. 8.

Ici, comme dans le cas de l'œnanthol, c'est l'aldéhyde benzoïque qui subit le Cannizzaro et non l'acétophénone ; les considérations exposées à propos de l'œnanthol s'appli-

quent, *mutatis mutandis*, au dosage de l'acétophénone. C'est toujours grâce à la réduction des doubles liaisons formées au cours des condensations et déshydratations successives que le taux de cannizzarisation mesure finalement la quantité de cétone transformée en alcool. Toutefois, contrairement à ce que nous avons admis dans le cas de l'aldéhyde, nous sommes conduit à supposer ici que deux molécules d'alcool se condensent l'une sur l'autre et que la réduction des liaisons éthéniques précède l'échange fonctionnel. Voici pourquoi :

A. — *Formation du méthyl.3.diphényl.1,3.propanol.*

Il n'est pas anormal d'admettre la formation du méthyl.3.diphényl.1,3.propanol à partir de l'alcool phényléthylique secondaire. Guerbet ⁽¹⁾ n'a-t-il pas montré qu'en présence de potasse les alcools secondaires se condensent sur eux-mêmes? C'est, dit-il, une particularité qui les distingue des alcools primaires.

B. — *Formation du diphényl.1,2.propanol.*

En arrêtant l'ébullition après une demi-heure, on isole par distillation à 194°-200° sous 15 mm. environ 75 o/o de benzylacétophénone n'ayant pas encore subi l'échange fonctionnel. Mais, après une heure de chauffage, le taux de benzylacétophénone tombe à environ 20 o/o. Il nous faut donc admettre ici que c'est d'abord la liaison éthénique formée d'après (III) qui est saturée la première (IV). C'est alors seulement que l'alcool benzylique échange son hydrogène avec la fonction cétonique de la benzylacétophénone.

Nous sommes d'ailleurs ici dans un cas exceptionnel, car, n'admet-on pas comme une règle générale que la réduction des aldéhydes par échange fonctionnel s'effectue au moyen d'alcools primaires, tandis que, pour réduire des cétones, il faut faire appel aux alcools secondaires ?

(1) M. GUERBET, *Bull. Soc. Chim.*, 7 (1910), 208 et 639.

CHAPITRE II

ACTION DE LA POTASSE BENZYLIQUE SUR DIVERSES CÉTONES

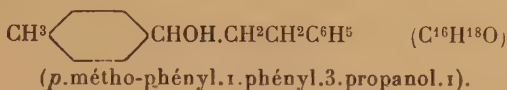
Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étayer l'interprétation précédente en étudiant l'action de la potasse benzylique sur quatre cétones du type Ar.CO.R , où R peut être un reste alcoyle ou aryle. Nous utiliserons d'abord une cétone très semblable à l'acétophénone, la paraméthylacétophénone. Ensuite, nous passerons à la méthyl. β ,naphthylcétone, à la benzophénone et à la cétone de Michler ou bis(*p*.diméthyl.amino)benzophénone.

Art. I. — P.MÉTHYLACÉTOPHÉNONE.



La *p*.méthylacétophénone réagit exactement de la même façon que l'acétophénone. On traite 10 g. de cétone. Au cours de la distillation du produit de réaction, on remarque trois paliers distincts : le premier $E_{15} = 200^\circ\text{--}204^\circ$ donne 7 g. de substance environ ; le second $E_{15} = 215^\circ\text{--}220^\circ$ en donne 1 g. environ et le troisième $E_{15} = 250^\circ\text{--}260^\circ$ en donne 3 g. Vu la petite quantité des deux derniers distillats, nous n'avons pu en purifier les produits. En revanche, nous avons fractionné à nouveau le premier distillat. Il s'est révélé être un alcool secondaire puisque, par oxydation chromique, on obtient la cétone correspondante : la benzyl.*p*.méthylacétophénone,

déjà préparée par Mailhe ⁽¹⁾ ($F. = 69^{\circ}$). Cet alcool a donc la structure suivante :



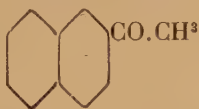
$E_{13} = 2000\text{--}2020$; $d_4^{20} = 1,0380$; $n_D^{19,6} = 1,5684$; R_D . Trouvé 71,21.

Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}$: $\overline{6} : 70,41$.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 85,08; H, 7,98. Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}$: C, 84,96; H, 7,96.

Allophanate ($F = 1110$). — Dosage de l'azote. Trouvé o/o : N, 8,93. Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{20}\text{O}^3\text{N}^2$: 8,97.

Art. 2. — MÉTHYL. β ,NAPHTYL.CÉTONE.



L'action de la potasse benzylique sur la méthyl. β ,naphthyl. cétone fournit un alcool qui résulte de la condensation de cette dernière sur l'aldéhyde benzoïque, puis de la réduction de la fonction éthénique et de la fonction cétonique du produit de condensation; cas parallèle à celui de l'acétophénone.

Nous avons admis que l'hydrogénation de la benzyli-dène.acétophénone, formée par condensation de l'acétophénone sur l'aldéhyde benzoïque commençait par la liaison éthénique. Ici la même constatation s'impose puis qu'une ébullition d'une demi-heure conduit à une cétone, la phényl.3. β , naphthyl.1.propanone.1.; purifiée par cristallisation dans l'alcool à 95, elle fond à 93°. Elle est très soluble dans le benzène.

Après deux heures d'ébullition, on obtient un alcool titrant 88 o/o au mélange acétylant ⁽²⁾. L'oxydation nitrique de cet alcool conduit à l'acide β .naphthoïque. Il n'y a donc pas eu de

⁽¹⁾ A. MAILHE, *Bull. Soc. Chim.*, 15 (1914), 325.

⁽²⁾ R. DELABY et S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 2 (1935), 1716.

transposition intramoléculaire. Nous attribuons donc à cet alcool la formule suivante :



(Phényl.3 β, naphtyl.1. propanol.1). (C¹⁹H¹⁸O)

E₁ = 217°-219°; F. = 63° (après cristallisation dans l'éther de pétrole).

Analyse. — Trouvé o/o : C, 87,02; H, 6,83. Calculé pour C¹⁹H¹⁸O : 86,54; H, 6,83.

Art. 3. — BENZOPHÉNONE.

La transformation de la benzophénone en benzhydrol, au moyen de la potasse alcoolique est, dans l'histoire de la Chimie, le premier exemple d'échange fonctionnel. Zagoumenny (¹) chauffait la benzophénone durant cinq heures à 160°, en tube scellé, avec de la potasse alcoolique. Il nous a suffi, grâce à notre réactif, de chauffer une heure à ébullition pour obtenir à partir de la benzophénone le benzhydrol très pur. E₁₅ = 174°; F. = 68°, conformément aux données de la littérature.

Art. 4. — CÉTONE DE MICHLER.



L'hydrol de Michler est aisément préparé, par notre technique, à partir de la cétone correspondante. La réaction est bien moins rapide que dans le cas de la benzophénone; il faut deux heures de chauffage pour obtenir une réaction complète. La fonction amine retarde sans doute la réaction. On traite par l'eau, épuise à l'éther, sèche sur sulfate de sodium et chasse, sous un vide de 15 mm., l'alcool benzylique. Il reste un solide que l'on fait cristalliser dans l'éther; il fond à 95°, ce qui est conforme aux données de la littérature.

(¹) A. ZAGOUMENNY, *Ann. Chem.*, **184** (1877), 174.

CONCLUSIONS

Notre travail avait pour objet d'étendre le domaine ouvert par les travaux de Palfray et Sabetay sur la cannizzarisation, c'est-à-dire l'action des benzylates alcalins sur les aldéhydes. On savait déjà, d'après ces auteurs, qu'il ne s'agissait pas seulement d'une réaction de Cannizzaro, caractérisée par la formation d'une molécule d'alcool et d'une molécule d'acide à partir de deux molécules d'aldéhyde et d'une molécule de potasse (à 50 o/o). La température beaucoup plus élevée (205°), la concentration beaucoup moindre (N au lieu de 10 N environ) conduisent à un enchaînement de réactions très complexes, ce qui a suggéré à ces auteurs le terme de « cannizzarisation » pour en désigner l'ensemble...

..

I. — Que signifiait exactement ce terme ?

Pour mieux répondre à cette question, nous nous sommes efforcé de présenter dans l'introduction de ce travail, un aperçu complet, mais aussi bref que possible, de deux importantes réactions de la Chimie Organique : la réaction de Cannizzaro et sa complémentaire, la réaction dite d'échange fonctionnel. Pages arides, mais qu'il faut lire, si on désire saisir sous toutes ses faces l'action de la potasse benzylique sur les aldéhydes et les cétones. Ces deux réactions sont en effet le fondement même de cette action ; dès les premières pages nous constatons que, sur les aldéhydes du type benzoïque, l'action de la potasse benzylique suppose deux stades bien distincts : d'abord, sous l'influence des alcalis, échange fonctionnel entre l'aldéhyde mis en œuvre et l'alcool benzylique,

donc formation d'une part, de l'alcool correspondant et d'autre part, d'aldéhyde benzoïque. Réaction d'équilibre, et incomplète, mais qui ici cependant devient totale puisqu'un des termes, l'aldéhyde benzoïque, se transforme par Cannizzaro en alcool et acide benzoïque. Nous sommes donc justifié, en calculant le taux de cannizzarisation d'un aldéhyde du type benzoïque, de prendre comme base de ce calcul l'équation de Cannizzaro, qui prévoit la formation d'une molécule d'alcool et d'acide à partir d'une molécule de potasse et de deux molécules d'aldéhyde. Le dosage d'aldéhydes et la préparation d'alcools sont donc, grâce à notre technique, rendus non seulement aisés mais rapides puisque le solvant, l'alcool benzylique, permet une très haute température de réaction.

..

Moins rapide et plus complexe est l'action de la potasse benzylique sur les aldéhydes extranucléaires. Ces aldéhydes ont-ils un groupe méthyle en α de leur fonction (cas des aldéhydes hydratropique et *p*.méthylhydratropique)? On obtient alors, sans condensation aucune, avec des rendements presque quantitatifs, l'alcool correspondant à l'aldéhyde mis en œuvre; mais, en plus de la réaction dite d'échange fonctionnel et de celle de Cannizzaro, on observe aussi un dégagement d'hydrogène: réaction secondaire et incomplète que nous attribuons à l'action de la potasse sur l'aldéhyde benzoïque naissant, à la température d'ébullition du milieu; phénomène nouveau, qui explique pourquoi le taux de cannizzarisation obtenu dans le dosage de ces aldéhydes dépasse 100 o/o.

Au contraire, les aldéhydes phénylacétique, phénylpropionique et cinnamique ne fournissent pas les alcools correspondants; mais, dans ce cas, après aldolisation, soit sur eux-mêmes, soit sur l'aldéhyde benzoïque naissant, suivie de crotonisation, puis d'hydrogénation de la liaison éthénique

créée et réduction de la fonction aldéhydique, ils conduisent d'emblée à des alcools saturés de condensation.

Le cas de l'aldéhyde phénylacétique s'est révélé être très particulier car, en plus d'un alcool de condensation, on a isolé, parmi les produits de la réaction, deux carbures : le diphenyl 1,3. propène et le triphénylbenzène. La formation d'une molécule de ce dernier, supposant la disparition de trois molécules d'aldéhyde phénylacétique, sans qu'il y ait, en échange, formation d'acide benzoïque, entraîne, par le fait même, l'obtention d'un taux de cannizzarisation bien inférieur à 100 0/0.

*
* *

Nous avons alors soumis à l'action de la potasse benzylique un aldéhyde non arylé, à chaîne normale, l'heptanal ou œnanthol. Ici le résultat est aussi très complexe. Non seulement il y a condensation des deux molécules d'œnanthol, puis hydrogénation, pour aboutir au pentyl.2.nonanol avec formation d'aldéhyde benzoïque, mais encore il y a condensation de l'œnanthol sur l'aldéhyde benzoïque par aldolisation et crotonisation. Par hydrogénation, on est alors conduit à l'alcool α .pentyl.dihydrocinnamique. Ces deux alcools, obtenus ensemble, ayant des points d'ébullition très rapprochés, nous avons dû recourir, pour leur isolement, à leurs allophanates, séparés par cristallisation fractionnée.

Du reste, le pentyl.2.nonanol a été préparé alors, beaucoup plus commodément, par hydrogénation catalytique, sous pression, de l'œnanthylidène. œnanthol, produit de crotonisation de l'œnanthol. Le pentyl.2.nonanol, obtenu ainsi en quantité notable, a servi à préparer des dérivés variés : esters, éthers et halogénures. Parmi ces derniers, les iodures et bromures s'obtiennent dans de bonnes conditions, le chlorure au contraire réclame une purification plus difficile.

Enfin, le traitement étudié sur l'œnanthol a été étendu à ses homologues en C^4 , C^6 , C^8 , C^9 , C^{10} , C^{11} , C^{12} . On obtient

ainsi toujours l'alcool de condensation en C^{2n} et l'alcool α .alcoyl.dihydrocinnamique correspondant.

II. — Puisqu'é, dans l'action de la potasse benzylique sur les aldéhydes du type œnanthol, il faut admettre que se succèdent et se superposent une condensation, une crotonisation et une hydrogénation tant de la fonction carbonyle que de la double liaison éthénique, il y avait lieu de soumettre à l'action du réactif l'aldéhyde crotonique lui-même, c'est-à-dire l'aldéhyde α,β .éthénique, en l'espèce un aldéhyde α .alcoylcinnamique. Nous avons pris comme objet d'étude l'aldéhyde α .pentylcinnamique, particulièrement facile à préparer. Or, si on chauffe la potasse benzylique seule, elle ne donne lieu à aucun dégagement d'hydrogène ni à la formation d'aldéhyde ou d'acide benzoïque. Si donc, en présence d'un aldéhyde saturé du type aldéhyde hydratropique, on observe, outre la réduction de la fonction aldéhyde, un dégagement d'hydrogène libre, si, de plus, en présence d'un aldéhyde α,β .éthénique, on n'observe aucun dégagement d'hydrogène mais bien la saturation de la double liaison, si enfin cette réduction de la double liaison ne peut être que partiellement expliquée par l'hydrogène de l'alcool benzylique qui a subi l'échange fonctionnel et s'est ainsi transformé en aldéhyde benzoïque, on est amené à conclure que l'hydrogène provient surtout d'une autre molécule d'alcool benzylique qui a fourni son hydrogène à l'alcool non saturé ; ce qui explique l'excédent d'acide benzoïque par rapport à ce qu'implique l'équation de Cannizzaro. Il y a donc eu, dans ce cas, non pas un échange fonctionnel entre un alcool et un aldéhyde mais un véritable échange d'hydrogène entre *un alcool et un alcool*, ce qui constitue un fait nouveau et absolument inattendu. L'étude de l'alcool α .pentyl.dihydrocinnamique est complétée par la description de ses éthers et esters.

Les résultats obtenus sur l'aldéhyde α .pentylcinnamique

ont alors été étendus à divers homologues supérieurs et inférieurs. Ces résultats sont de tout point comparables.

On a alors étudié en parallèle, dans les mêmes conditions, l'action de la potasse et de la soude benzyliques. Chose remarquable, alors que la potasse, même à 100°, conduit toujours aux produits saturés, la soude à 100° est plus sélective et fournit une méthode très simple et très sûre de préparation des alcools non saturés : α .alcoylcinnamiques. D'où l'importance du choix de l'alcali.

..

III. — Les cétones n'étant pas autre chose que des aldéhydes secondaires, il était tout indiqué de les soumettre à leur tour à l'action du réactif benzylique. A part quelques différences dans la marche de la réaction, tout naturellement imputables à la différence de constitution, on y constate les mêmes actions de condensation et de réduction de la part de la potasse benzylique. Il faut remarquer toutefois qu'il en résulte un tel élargissement de notre champ d'étude que nous avons dû en ajourner provisoirement une exploration plus approfondie.

..

En résumé, la question qui se posait à l'origine de notre travail peut se ramener à ces termes : Doit-on, en ce qui concerne les aldéhydes aliphatiques et arylaliphatiques, dire avec Lieben, que « le Cannizzaro se produit seulement là où l'atome de carbone, voisin de la fonction aldéhydique, ne possède pas d'hydrogène mobile » ?

Si on se borne à l'emploi de la potasse benzylique, on ne peut donner de réponse à cette question, car, l'action de cette même potasse benzylique masque les réactions secondaires et empêche le véritable Cannizzaro d'apparaître, même dans le cas des aldéhydes cycliques. En particulier, le fait des taux de cannizzarisation supérieurs à 100 o/o dans les nom-

breux exemples fournis au cours de notre travail, la formation des alcools α .alcoyldihydrocinnamiques et enfin la présence des produits de condensation, démontre la réalité et la nature des réactions secondaires.

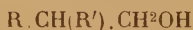
De sorte que ce qui était pour nous primitivement un simple moyen d'action est devenu en quelque sorte l'objet principal de notre recherche : le benzylate alcalin et son action multiple sur les composés carbonylés et les alcools α , β .éthéniques. C'est ainsi qu'il fournit une méthode de dosage des aldéhydes, non seulement du type benzoïque, mais encore aliphatique ou arylaliphatique et aussi une méthode simple et rapide de préparation d'alcools du type benzoïque à partir de l'aldéhyde correspondant.

A partir des aldéhydes arylaliphatiques, ce réactif nous a permis d'obtenir des alcools de structure :



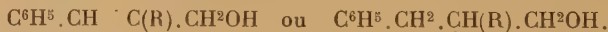
où Ar et Ar' représentent les radicaux C^6H^5 , $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CH}_2$, $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$.

A partir des aldéhydes aliphatiques, il nous a conduit d'une part aux alcools α .alcoyl.dihydrocinnamiques, d'autre part aux alcools dialcoyl.2,2.éthyliques : de structure :



où R' représente un reste alcoyle et $\text{R} = \text{R}' \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$.

A partir des aldéhydes α .alcoylcinnamiques, il nous a permis de préparer à volonté l'alcool éthénique ou l'alcool saturé correspondant :



Enfin, dans le cas des cétones diarylées, son action est simple et conduit à l'alcool correspondant; dans le cas des cétones arylaliphatiques $\text{Ar} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, il agit un peu comme sur les aldéhydes aldolisables et conduit à des alcools saturés dont le degré de condensation est plus ou moins élevé :



*
* *

Parmi les alcools que nous avons obtenus un certain nombre étaient déjà connus, ayant été préparés par d'autres voies, souvent moins avantageuses. Dans tous les cas où c'était nécessaire nous les avons caractérisés par l'allophanate, dérivé souvent inconnu jusqu'ici. Beaucoup de corps sont nouveaux.

Voici la liste de ces derniers :

Pentyl. 2. nonane.

Méthanoate, propanoate, méthopropanoate du pentyl. 2. nonanol.

Ethers méthylique, éthylique, méthoéthylique, butylique du pentyl. 2. nonanol.

Chlorure et iodure du pentyl. 2. nonanol.

Méthanoate, propanoate, méthopropanoate du pentyl. 2. phényl. 3. propanol.

Ethers méthylique, éthylique, méthoéthylique, butylique du pentyl 2. phényl. 3. propanol.

p. Méthophényl. 3. propanol.

Hexahydrophényl. 3. propanol.

Dibenzyl. 2, 2. éthanol ; dibenzyl. 2. 4. butanol.

Butyl. 2. octanol ; heptyl. 2. undecanol ; nonyl. 2. tridecanol ; décyl. 2. tétradécanol ; nonène. 2₈. yl. 2. tridécène. 12. ol.

Butyl. 2. phényl. 3. propanol ; hexyl 2. phényl 3. propanol ; heptyl. 2. phényl. 3. propanol ; octyl. 2. phényl. 3. propanol ; nonyl. 2. phényl. 3. propanol ; décyl. 2. phényl. 3. propanol ; nonène. 2₈. yl. 2. phényl. 3. propanol.

Butyl. 2. phényl. 3. propénol ; hexyl. 2. phényl. 3. propénol ; heptyl. 2. phényl. 3. propénol ; octyl. 2. phényl. 3. propénol ; nonyl. 2. phényl. 3. propénol ; décyl. 2. phényl. 3. propénol ; nonène. 2₈. yl. 2. phényl. 3. propénol.

Méthyl. 3. diphényl. 1, 3. propanol ; p. méthophényl. 1. phényl. 3. propanol.

Phényl. 3. β , naphtyl. 1. propanol ; phényl 3. β , naphtyl. 1. propanone.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**L'identification des composés chimiques
par les méthodes de diffraction des Rayons X.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 9 Mai 1938.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
G. ROUSSY.

